



Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay
Ecole Doctorale Ondes et Matière

THÈSE DE DOCTORAT

présentée par : Raphaël THON

soutenue le : 4 juillet 2013

pour obtenir le grade de : Docteur en Sciences de l'université Paris XI

Spécialité : Physique

DYNAMIQUE VIBRATIONNELLE DE MÉTAUX-CARBONYLES PIÉGÉS EN MATRICE CRYOGENIQUE

THÈSE DIRIGÉE PAR

Mme. CRÉPIN Claudine

Directrice de recherche, CNRS, ISMO Orsay

RAPPORTEURS

M. JOFFRE Manuel

Directeur de recherche CNRS, LOB, école polytechnique

M. KRIM Lahouari

Professeur, LADIR, Université Paris VI

EXAMINATEURS

M. HELBING Jan

Senior academic assistant, Université de Zürich

M. GERVAIS Benoit

Ingénieur CEA, CIMAP, Caen

M. LE GOUËT Jean-Louis

Directeur de recherche CNRS, LAC Orsay

M. BOURGUIGNON Bernard
(invité)

Directeur de recherche CNRS, ISMO Orsay

"Oh ! Cet écho."

Remerciements

J'achève en ce début d'été 2013 ma thèse de doctorat avec le sourire. Ce fut une belle expérience, très enrichissante sur tous les points : scientifique, professionnel, humain, etc. J'ai eu la chance de travailler dans une équipe très sympathique, encourageante et dynamique. Que serait une thèse sans une directrice de thèse ? Mes remerciements s'adressent en premier à Claudine. Avec son incroyable disponibilité, son sourire, sa persévérance, sa rigueur, sa science, sa patience, son énergie communicatrice et sa fâcheuse tendance à trouver des idées toujours quand on ne s'y attend pas, elle m'a suivi dans mon travail depuis le début jusqu'après la soutenance. Que serait une thèse sans une équipe de recherche ? Je voudrais très chaleureusement remercier Wutharath qui m'a accueilli dans l'équipe, qui m'a formé sur les manips et m'a dévoilé les secrets des matrices cryogéniques et avec qui j'ai effectué la plupart des expériences présentées dans ma thèse. Jean-Pierre, le camarade Carmausin Réginaurbien du plateau mérite également un grand merci. Son aide et ses conseils pour les manips, sa culture historico-scientifique et les discussions scientifiques (ou non) étaient toujours passionnantes. J'ai également eu l'occasion de travailler avec beaucoup d'autres personnes du laboratoire. Je remercie les autres membres du groupe MoMa : Michèle, Didier et ceux de l'équipe D : Anne, Katia, Valéria, Pierre, Séverine... Un grand merci à Aimeric qui a su nous apporter son aide pour l'utilisation du laser tout en essayant de s'adapter à nos besoins. Merci également à Bernard qui, sous ses différentes casquettes a toujours fait en sorte que ma thèse se passe le mieux possible. Je remercie aussi Cyril ; ses conseils théoriques étaient fort enrichissants.

Je tiens à remercier MM. Joffre et Krim d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon manuscrit de thèse. Un grand merci également à MM. Gervais, Helbing et Le Gouët d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Que serait une thèse sans des collègues de bureau ? Et il en a vu défiler, mon bureau ! Pour leur sympathie et leur amitié, je remercie chaleureusement Rolando, Ephriem, Dan, Hikari, Alejandro, Ananya, Rachid, Mayssa. Sans oublier les autres doctorants du labo que j'ai pu rencontrer durant ces trois ans : Hatem, Géraldine, Emilie, Benoit, Patrick, Antonin, Kevin, Sonia, Justine, Maxime, Ivan, Hela, etc. La machine de recherche a grandement besoin d'une assistance administrative et technique. J'adresse donc de chaleureux remerciements aux services administratifs (Raymonde, Bernadette, Catherine, Martine, Stéphanie, Chantal, Marie-Claire, etc.) et techniques (Julien, Christophe, Laurent, Thierry, Catherine, Nicolas, Raymond, Olivier, Yves, etc.) de l'ISMO. Enfin, je voudrais remercier ma famille. Merci à mes parents et à ma sœur qui m'ont donné le goût de la curiosité, et qui m'ont transmis cette capacité à s'enthousiasmer sur des choses inutilement belles. Merci enfin à Lydie qui a été très présente pendant ces années de thèses. Elle le sera toujours, que je sois chercheur, instituteur ou tout simplement rêveur.

Table des matières

Introduction	19
1 Etat de l'art et présentation des systèmes étudiés	23
1.1 Dynamique vibrationnelle	24
1.1.1 Etude de la réponse infrarouge	24
1.1.1.1 Interaction d'une molécule avec son environnement . .	25
1.1.1.2 Spectroscopie non-linéaire	27
1.1.2 Dynamique vibrationnelle des métaux-carbonyles	29
1.1.2.1 $W(CO)_6$: une bonne sonde de l'environnement inter- moléculaire	30
1.1.2.2 $Fe(CO)_5$: un système modèle pour l'étude de la dyna- mique à l'état excité	31
1.2 Etudes en matrice cryogéniques	32
1.2.1 Considérations générales	32
1.2.2 Métaux-carbonyles en matrices cryogéniques	34
1.2.3 Dynamique vibrationnelle en matrice cryogénique	34
1.3 Projet : étude de système à liaison hydrogène	36
1.4 Contexte de l'étude	37
2 Eléments de théorie sur les échos de photons	39
2.1 Réponse linéaire infrarouge à une impulsion laser	40

TABLE DES MATIÈRES

2.2	Signal d'écho de photons pour un système à deux niveaux	45
2.2.1	Réponse non-linéaire d'ordre 3	45
2.2.2	Le phénomène d'écho de photons	49
2.2.3	Mesures du temps de relaxation des populations	55
2.3	Réponse non-linéaire pour un système à plusieurs niveaux	56
2.3.1	Système en E	56
2.3.1.1	Hypothèses et modèle analytique	56
2.3.1.2	Conditions pour observer les battements quantiques	59
2.3.2	Interférences de polarisations	61
2.3.3	Système comprenant plusieurs modes de vibration	64
2.3.4	Principe de la spectroscopie bi-dimensionnelle	70
2.4	La diffusion spectrale	71
2.4.1	Diffusion spectrale pour un système à deux niveaux	72
2.4.2	Diffusion spectrale pour un système à plusieurs niveaux	75
3	Dispositif expérimental	77
3.1	Préparation des échantillons	77
3.1.1	Le cryostat	78
3.1.2	Le dépôt	79
3.1.3	Caractérisation des échantillons	81
3.2	La chaîne laser	82
3.2.1	Génération et amplification des impulsions femtosecondes	82
3.2.2	L'amplificateur paramétrique optique : OPA	83
3.2.3	Remarque sur le choix de la source infrarouge	85
3.3	Enregistrement des échos de photons infrarouges	87
3.3.1	Considérations expérimentales	87
3.3.2	Considérations théoriques	91

4	Dynamique vibrationnelle du tungstène-hexacarbonyle	95
4.1	Dynamique vibrationnelle en solution	95
4.1.1	Spectroscopie d'absorption et considérations structurales	96
4.1.2	Dynamique vibrationnelle	98
4.1.3	Comparaison avec la dynamique vibrationnelle dans d'autres sol- vants	100
4.2	Dynamique vibrationnelle en matrice d'azote	101
4.2.1	Analyse du spectre d'absorption	101
4.2.2	Nature de la réponse non-linéaire	107
4.2.3	Mesure du temps de relaxation des populations	108
4.2.4	Echos de photons stimulés	110
4.2.5	Etude en température de la largeur homogène	117
4.2.6	Echantillons à concentration élevée : diffusion spectrale	120
4.2.7	Conclusion : $W(CO)_6$ en matrice de N_2	123
4.3	Dynamique vibrationnelle de $W(CO)_6$ en matrice de méthane CH_4	123
4.3.1	Caractéristiques du méthane solide	124
4.3.2	Spectroscopie infrarouge de $W(CO)_6$ en matrice de CH_4	127
4.3.3	Mesure du temps de relaxation	129
4.3.4	Échos de photons stimulés	132
4.3.5	Discussion et conclusion : $W(CO)_6$ en matrice de méthane	137
4.4	Dynamique vibrationnelle de $W(CO)_6$ en matrice de gaz rares	139
4.4.1	Spectroscopie d'absorption	139
4.4.2	Spectroscopie non-linéaire	140
4.5	Dynamique vibrationnelle en matrice dans d'autres matrices moléculaires	144
4.5.1	Matrice de méthane deutéré CD_4	144
4.5.2	Matrice de tétrafluorométhane CF_4	146
4.6	Discussion : $W(CO)_6$ en matrice cryogénique	150

TABLE DES MATIÈRES

4.6.1	Comparaison entre les spectres d'absorption	150
4.6.2	Mécanisme de la relaxation des populations	150
4.6.3	Le déphasage vibrationnel	154
4.6.3.1	Couplage avec des modes du réseau	154
4.6.3.2	Discussion sur le mécanisme du déphasage	155
4.6.4	La diffusion spectrale	157
4.6.5	Synthèse : $W(CO)_6$ en matrice cryogénique	158
5	Dynamique vibrationnelle du fer-pentacarbonyle	161
5.1	Dynamique de $Fe(CO)_5$ en solution	161
5.1.1	Spectroscopie d'absorption	161
5.1.2	Spectroscopie non-linéaire	162
5.2	Dynamique vibrationnelle de $Fe(CO)_5$ en matrice d'azote	163
5.2.1	Spectroscopie d'absorption	163
5.2.2	Mesure du temps de relaxation	165
5.2.3	Analyse des signaux d'échos de photons	166
5.2.3.1	Echantillons à basse concentration	166
5.2.3.2	Echantillons à concentration élevée	174
5.3	Dynamique vibrationnelle de $Fe(CO)_5$ en matrice d'argon	177
5.3.1	Spectroscopie d'absorption et attribution des bandes	177
5.3.2	Mesure du temps de relaxation des populations	180
5.3.3	Analyse des signaux d'échos de photons stimulés	180
5.4	Discussion	183
5.4.1	Structure du spectre et effets de sites	183
5.4.2	Mécanisme de la relaxation des populations	186
5.4.3	Déphasage et dynamique à l'état vibrationnellement excité	187
5.4.4	Influence de la concentration	190

TABLE DES MATIÈRES

5.4.5	Limites de notre modèle, nécessité de la spectroscopie multidimensionnelle	191
5.4.6	Conclusion : Fe(CO) ₅ en matrice cryogénique	194
6	Photochimie du glycolaldéhyde piégé en matrice cryogénique	195
6.1	Problématique	195
6.2	Irradiation UV à 266 nm	197
6.2.1	Dispositif expérimental	197
6.2.2	Spectroscopie d'absorption	198
6.2.3	Identification des produits d'irradiation	200
6.2.4	Analyse par une étude cinétique	202
6.2.5	Conclusion	205
6.3	Projet : expériences de dynamique vibrationnelle sur le glycolaldéhyde . .	206
	Conclusion	209
	Bibliographie	213

TABLE DES MATIÈRES

Liste des tableaux

1.1	Paramètres cristallographiques des principales matrices étudiées.	33
3.1	Caractéristiques de l'oscillateur femtoseconde et de l'amplificateur régénératif.	83
3.2	Caractéristiques de l'amplificateur paramétrique optique OPA.	84
4.1	Temps de déphasage et de relaxation des populations de $W(CO)_6$ dans différents solvants.	100
4.2	Positions des bandes vibrationnelles de $W(CO)_6$ dans la région des elongations CO en matrice d'azote à 20 K.	102
4.3	Paramètres indépendant de la température déterminés pour la modélisation des signaux d'écho de photons.	115
4.4	Différences entre les fréquences des modes de vibration de $W(CO)_6/N_2$ à $T=20$ K et $T=8$ K.	116
4.5	Fréquences d'absorption de $W(CO)_6$ en matrice de méthane à 8 K.	129
4.6	Fréquences d'absorption et largeurs spectrales de $W(CO)_6 / Kr$ à 25 K.	141
4.7	Tableau récapitulatif des résultats sur $W(CO)_6$ en matrice cryogénique.	159
5.1	Fréquences, intensités et largeurs des bandes d'absorption de $Fe(CO)_5/N_2$	167
5.2	Fréquences d'absorption de $Fe(CO)_5/N_2$ pour un échantillon de type 1.	175
5.3	Fréquences d'absorption de $Fe(CO)_5$ en matrice d'argon à 25 K.	179
5.4	Paramètres permettant de calculer les temps de transferts vibrationnels de $Fe(CO)_5$ en matrice d'azote et d'argon.	191

LISTE DES TABLEAUX

6.1	Fréquences de vibration de la forme CC du GA.	199
6.2	Fréquences de vibration de la forme TT du GA.	201
6.3	Fréquences de vibration des fragments observés après irradiation à 266 nm.	202

Table des figures

1.1	Représentation des molécules de $\text{W}(\text{CO})_6$ et de $\text{Fe}(\text{CO})_5$	24
1.2	Illustration du phénomène de pseudorotation de Berry.	31
1.3	Représentation de la forme CC du glycolaldéhyde.	36
2.1	Représentation schématique de la séquence d'impulsions arrivant sur l'échantillon.	46
2.2	Représentation des quatre chemins par les doubles diagrammes de Feynman.	48
2.3	Illustration de la dispersion de la phase des différents dipôles puis de la remise en phase générant l'écho de photons.	51
2.4	Simulation d'échos de photons stimulés pour un temps de déphasage $T_2=20$ ps ($\gamma_{\text{homo}}=0.5 \text{ cm}^{-1}$) pour plusieurs cas d'élargissements.	53
2.5	Représentation des niveaux d'énergie vibrationnels dans un potentiel électronique anharmonique.	56
2.6	Simulation d'échos de photons stimulés pour trois valeurs de l'élargissement spectral.	60
2.7	Diagramme d'énergie correspondant à l'excitation de deux espèces.	62
2.8	Simulation d'échos de photons stimulés pour trois valeurs de l'élargissement inhomogène.	63
2.9	Simulation de signaux d'échos de photons stimulés pour différentes valeur du décalage spectral δ	64
2.10	Diagramme d'énergie pour un système comprenant un niveau fondamental et deux niveaux excités.	65

TABLE DES FIGURES

2.11	Représentation des quatre chemins de Feynman rephasants croisés associés à un système comportant plusieurs niveaux excités.	66
2.12	Représentation des quatre chemins de Feynman non rephasants croisés associés à un système comportant plusieurs niveaux excités.	66
2.13	Simulation d'un écho de photons résultant de battements quantiques (en noir) ou d'interférences de polarisation (en rouge).	69
2.14	Illustration du principe de la spectroscopie infrarouge bi-dimensionnelle. .	71
2.15	Représentation d'un spectre 2D d'un système comprenant deux oscillateurs couplés.	72
2.16	Simulation de signaux d'échos de photons stimulés pour les trois régimes de diffusion spectrale : absente, totale et partielle.	75
3.1	Dispositif de pompage et de refroidissement.	78
3.2	Doigt froid du cryostat contenant la fenêtre en fluorine.	79
3.3	Schéma de principe de l'oscillateur paramétrique optique (OPA).	84
3.4	Spectre d'émission infrarouge en sortie de l'OPA mesuré par SFG.	85
3.5	Montage optique pour l'obtention des échos de photons.	88
3.6	Configuration spatiale des trois faisceaux en géométrie "boxcar".	89
3.7	Détermination du recouvrement temporel.	91
3.8	Séquence temporelle des trois impulsions pour les diagrammes rephasants et non rephasants pour un écho de photons stimulé dans la configuration de notre expérience.	92
4.1	Diagramme d'énergie, schéma et spectre d'absorption infrarouge de $W(CO)_6$ dans la région des élongations CO.	97
4.2	Mesure du temps de relaxation des populations de $W(CO)_6$ (à gauche) et du temps de déphasage (à droite) en solution de CCl_4	99
4.3	Spectre d'absorption infrarouge de $W(CO)_6$ en matrice d'azote à 20 K. . .	102
4.4	Spectres d'absorption infrarouges de $W(CO)_6$ en matrice d'azote à 22 K (en noir) et à 6 K (en rouge).	103

TABLE DES FIGURES

4.5	Décalage spectral par rapport à la fréquence à la plus basse température des quatre bandes d'absorption en fonction de la température.	107
4.6	Diagramme d'énergie des molécules de symétrie O_h et D_{2h}	108
4.7	Mesure du temps de relaxation de $W(CO)_6$ en matrice d'azote à 20 K. . .	109
4.8	Signal d'écho de photons de $W(CO)_6/N_2$ à 9 K.	111
4.9	Signal d'écho de photons de $W(CO)_6/N_2$ à 13 K.	112
4.10	Signal d'écho de photons de $W(CO)_6/N_2$ à 20 K.	112
4.11	Evolution en température du signal d'écho de photons et de la largeur spectrale du mode T_{1u}	118
4.12	Signaux d'écho de photons de $W(CO)_6$ en matrice d'azote en présence de diffusion spectrale à 20 K.	121
4.13	Signaux d'échos de photons en présence de diffusion spectrale.	122
4.14	Diagramme de phase du méthane solide et structure cristalline dans la phase II.	125
4.15	Evolution des bandes du méthane solide avec la température.	126
4.16	Spectre infrarouge de $W(CO)_6/CH_4$ à $T=8$ K et $T=25$ K.	129
4.17	Evolution de la structure basse énergie du spectre de $W(CO)_6/CH_4$ en fonction de la température.	130
4.18	Evolution des signaux d'écho de photons $S(T)$ de $W(CO)_6/CH_4$ en fonction de la température.	131
4.19	Signaux $S(T)$ de $W(CO)_6/CH_4$ pour deux températures.	131
4.20	Signal d'écho de photons stimulé de $W(CO)_6/CH_4$ à 14 K.	132
4.21	Signal d'écho de photons stimulé de $W(CO)_6/CH_4$ à 8 K.	134
4.22	Signal d'écho de photons stimulé de $W(CO)_6/CH_4$ à 25 K.	134
4.23	Evolution de la nature de l'élargissement spectral en fonction de la température.	135
4.24	Evolution des largeurs inhomogènes et homogènes en fonction de la température.	136
4.25	Spectre d'absorption de $W(CO)_6/Kr$ à $T=50$ K et effet de recuit.	141

TABLE DES FIGURES

4.26	Mesure du temps de relaxation des populations de $W(CO)_6/Kr$ à 35 K.	142
4.27	Signal d'écho de photons stimulé de $W(CO)_6/Kr$ à 35 K.	143
4.28	Spectres d'absorption de $W(CO)_6$ en matrice de CD_4 dans la région des élongations CO à 24 K.	145
4.29	Spectres d'absorption de CD_4 pur.	146
4.30	Signaux d'échos de photons de $W(CO)_6$ en matrice de CD_4 à 30 K.	147
4.31	Spectres d'absorption de $W(CO)_6$ en matrice de CF_4 à 8 et 35 K.	148
4.32	Signaux d'échos de photons stimulés de $W(CO)_6$ en matrice de CF_4 à 35 K.	149
4.33	Spectres d'absorption infrarouge de $W(CO)_6$ dans les 6 matrices cryogé- niques étudiées.	151
5.1	Spectre d'absorption infrarouge de $Fe(CO)_5$ en solution de CCl_4 à 300 K et représentation schématique des modes normaux de vibration.	162
5.2	Echo de photons stimulé de $Fe(CO)_5$ en solution de CCl_4 à 300 K.	163
5.3	Spectres d'absorption de $Fe(CO)_5$ en matrice d'azote à 20 K.	164
5.4	Mesure du temps de relaxation des populations de $Fe(CO)_5$ en matrice d'azote à 20 K et à 8 K sur un échantillon de type 2.	166
5.5	Spectre d'absorption et module au carré de la transformée de Fourier du signal d'écho de photons de $Fe(CO)_5/N_2$ à 20 K.	168
5.6	Signal d'écho de photons stimulé de $Fe(CO)_5/N_2$ à 20 K. Le temps T est égal à 160 ps.	169
5.7	Signal d'écho de photons stimulé de $Fe(CO)_5/N_2$ à 20 K. Le temps T est égal à 40 ps.	170
5.8	Comparaison entre modèle et expérience des signaux d'échos de photons stimulés de $Fe(CO)_5/N_2$ à 20 K pour deux valeurs du temps T	171
5.9	Spectre d'absorption de $Fe(CO)_5/N_2$ à 20 K pour un échantillon de type 1.	174
5.10	Signaux d'écho de photons stimulés $S(\tau)$ de $Fe(CO)_5/N_2$ à 20 K pour plusieurs valeurs de T	175
5.11	Signal d'écho de photons stimulés de $Fe(CO)_5/N_2$ à 20 K.	176

TABLE DES FIGURES

5.12	Signal d'écho de photons stimulés de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{N}_2$ à 20 K.	176
5.13	Signal d'écho de photons stimulés de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{N}_2$ à 20 K pour $T=120$ ps.	177
5.14	Spectre d'absorption de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en matrice d'argon et comparaison avec les autres environnements.	178
5.15	Mesure du temps de relaxation des populations de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Ar}$ à 25 K.	180
5.16	Signal d'écho de photons de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Ar}$ à 25 K pour un temps $T=20$ ps.	181
5.17	Signal d'écho de photons de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Ar}$ à 25 K pour un temps $T=100$ ps.	182
5.18	Comparaison expérience (à gauche) et modèle (à droite) de deux signaux de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Ar}$ à 25 K pour deux valeurs du temps T : $T=20$ ps et $T=100$ ps.	183
5.19	Spectres d'absorption de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Ar}$ à 25 K avant et après un recuit à 42 K.	185
5.20	Spectre bi-dimensionnel de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en solution de dodécane à 300 K.	189
5.21	Simulation d'un spectre bi-dimensionnel "rephasant" de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en matrice d'azote à 20 K pour un seul site (A).	192
5.22	Simulation d'un spectre bi-dimensionnel de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en matrice d'azote à 20 K pour les deux sites A et B.	193
6.1	Représentation des quatre conformères stables du GA.	196
6.2	Spectres d'absorption infrarouge de la forme CC du GA en matrices d'argon et d'azote.	199
6.3	Spectres de différence après 7 et 90 minutes d'irradiation à 266 nm en matrice d'azote.	201
6.4	Evolution des concentrations des différentes espèces en fonction du temps d'irradiation en matrice d'argon et d'azote.	203

TABLE DES FIGURES

Introduction

La dynamique vibrationnelle est un domaine très vaste qui regroupe l'ensemble des phénomènes statiques et dynamiques associés aux vibrations des molécules. Parmi les enjeux modernes de la dynamique vibrationnelle, citons l'étude des propriétés structurales des molécules, la caractérisation des interactions intermoléculaires et la compréhension des mécanismes à l'origine de la réaction chimique. En principe, beaucoup d'informations peuvent être déduites de l'analyse des spectres d'absorption infrarouges. Toutefois, de nombreux processus dynamiques se produisent sur des échelles de temps ultrarapides et nécessitent l'introduction de techniques plus élaborées pour être caractérisés. Le développement des lasers infrarouges à impulsions ultracourtes (picosecondes au début des années 1990 puis femtosecondes) a ouvert un nouveau champ de recherches : la spectroscopie infrarouge ultrarapide résolue en temps. C'est un outil essentiel pour caractériser les interactions intermoléculaires qui se manifestent par les phénomènes de déphasage et de relaxation vibrationnelle. De plus, elle permet de pouvoir suivre l'évolution d'un système à l'état vibrationnellement excité conduisant ainsi à l'observation de phénomènes tels que les changements de structure moléculaire et les transferts d'énergie intramoléculaires ou intermoléculaires.

Pendant ma thèse, j'ai utilisé la technique des échos de photons infrarouges dans le domaine temporel femtoseconde. Cette technique introduite dans les années 1960, fait partie des techniques de mélange à quatre ondes dégénéré résonnantes. Notre équipe à Orsay a commencé à utiliser cette méthode à la fin des années 1990 en utilisant le laser à électrons libres picoseconde de CLIO¹. Afin d'avoir une meilleure résolution temporelle, un dispositif utilisant un laser infrarouge femtoseconde a été mis en place au laboratoire en collaboration avec B. Bourguignon et A. Ouvrard (ISMO). Les résultats présentés dans ce travail de thèse sont les premiers résultats d'échos de photons à avoir été obtenus à

1. Centre Laser Infrarouge d'Orsay

l'ISMO avec cette source infrarouge femtoseconde.

L'environnement liquide étant le milieu privilégié d'étude pour les systèmes d'intérêt biologique, la plupart des travaux actuels de dynamique vibrationnelle s'effectuent en solution. A cause des fluctuations rapides dues à la réorganisation permanente du solvant et de l'importante densité d'état des modes du solvant, les échelles de temps sont généralement très rapides. Certains effets sont ainsi difficiles à caractériser et, afin de "simplifier" les interactions entre une molécule et son environnement, il est intéressant de piéger les molécules dans des matrices cryogéniques pour étudier leur dynamique vibrationnelle. Une matrice cryogénique est un environnement cristallin, neutre et dans lequel, du fait de la basse température (4-50 K), les molécules sont à l'état fondamental (électronique et vibrationnel). La philosophie de nos travaux repose sur l'étude de systèmes modèles piégés dans un environnement "simple". L'idée est de complexifier le système progressivement de manière à identifier les mécanismes de relaxation et de déphasage par une évolution progressive de la taille du système (hydratation, complexation, formation de dimères, etc.) et de la complexité de l'environnement. Je présenterai à la fin de cette thèse quelques résultats préliminaires obtenus sur un petit système modèle à liaison hydrogène intramoléculaire, le glycolaldéhyde. L'étude de la dynamique vibrationnelle de cette molécule sera l'objet de travaux futurs mais, en parallèle des expériences d'écho de photons, j'ai participé à des expériences annexes de photochimie par irradiation ultraviolette. Peu de groupes travaillent sur la dynamique vibrationnelle de molécules piégées dans cet environnement. Notre équipe est, à notre connaissance une des seules à étudier les processus de déphasage vibrationnel dans un environnement cryogénique.

Les résultats que j'ai obtenus pendant ce travail de thèse se placent donc à l'intersection entre le domaine de la dynamique vibrationnelle et des études en matrice cryogénique. J'ai principalement travaillé sur des métaux-carbonyles : le tungstène-hexacarbonyle $\text{W}(\text{CO})_6$ et le fer-pentacarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Nous avons utilisé la réponse non-linéaire de la molécule de $\text{W}(\text{CO})_6$ comme une sonde de l'environnement local. Par une utilisation conjuguée de la spectroscopie d'absorption et des échos de photons infrarouges, notre étude vise à mieux comprendre les processus de déphasage induits par les couplages intermoléculaires. Les études menées sur $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sont plus centrées sur la molécule elle-même et nous verrons de quelle manière l'environnement cryogénique est bien adapté pour caractériser la dynamique vibrationnelle de cette molécule.

Cette thèse comporte six chapitres :

- A partir d’une introduction aux systèmes étudiés et aux méthodes utilisées pour les caractériser, le chapitre 1 vise à formuler la problématique de mon travail de thèse.
- Le chapitre 2 propose les bases théoriques nécessaires à l’analyse de nos résultats. Dans un premier temps, la théorie de la réponse infrarouge d’un système moléculaire sera présentée. Ensuite, j’aborderai la théorie des échos de photons pour un système à deux niveaux et pour un système à plusieurs niveaux.
- Le chapitre 3 décrit le dispositif expérimental mis en œuvre pour la préparation des échantillons et l’acquisition des échos de photons.
- Les résultats concernant la dynamique vibrationnelle de W(CO)_6 dans divers environnements cryogéniques seront proposés dans le chapitre 4. La molécule a été étudiée en matrice d’azote, de méthane, de méthane deutéré, de tétrafluorométhane et de gaz rare.
- Le chapitre 5 présente les résultats obtenus sur la molécule de Fe(CO)_5 en matrice d’azote et d’argon.
- Le chapitre 6 peut être lu indépendamment des autres. Il présente des résultats préliminaires de photochimie par irradiation UV obtenus sur la molécule de glycolaldéhyde dans le cadre d’un projet futur d’étude de la dynamique vibrationnelle de systèmes à liaison hydrogène intramoléculaire.
- Enfin, je conclurai ce travail de thèse en proposant quelques perspectives à moyen et long termes.

Chapitre 1

Etat de l'art et présentation des systèmes étudiés

Ce chapitre est une introduction aux systèmes étudiés et aux méthodes utilisées pour les caractériser. L'ensemble de mes travaux porte essentiellement sur l'étude des métaux-carbonyles, c'est à dire des systèmes pour lesquels un ou plusieurs groupes CO sont liés à un ou plusieurs atomes métalliques. La liaison entre le CO et l'atome métallique provient du phénomène de *backbonding* entre une orbitale inoccupée π^* du groupement carbonyle et une orbitale d de l'atome métallique [1]. Par abus de langage, nous considérerons comme des molécules ces complexes moléculaires. Ce sont des systèmes modèles pour l'étude de la dynamique vibrationnelle mais ils sont également intéressants pour la synthèse organique et la catalyse homogène [2; 3]. Dans le cadre de ma thèse, nous avons travaillé sur les molécules de tungstène-hexacarbonyle $\text{W}(\text{CO})_6$ et de fer-pentacarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$. La figure 1.1 donne une représentation schématique de ces deux systèmes.

Nous avons piégé ces molécules dans des matrices cryogéniques, un environnement cristallin formé par condensation d'un gaz inerte (comme par exemple un gaz rare ou l'azote). L'étude de la réponse vibrationnelle de molécules piégées en matrices cryogéniques présente un double intérêt. Nous allons dans un premier temps voir de quelle manière la spectroscopie non-linéaire infrarouge est une bonne méthode pour caractériser les interactions entre une molécule et son environnement. Puis, nous verrons en quoi l'environnement des matrices cryogéniques est bien adapté pour étudier la dynamique d'un système porté à un état vibrationnellement excité.

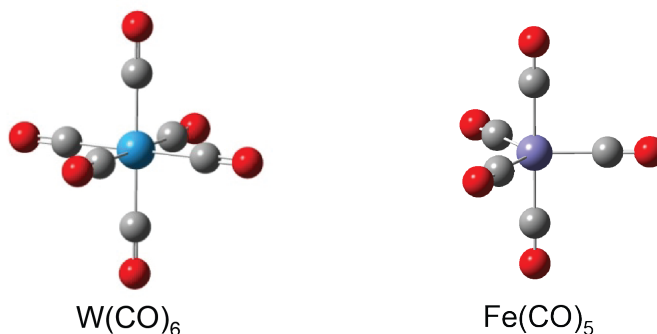


FIGURE 1.1 – **Représentation des molécules de $W(CO)_6$ et de $Fe(CO)_5$.** - Ces images ont été obtenues grâce au logiciel *Gaussview*. L'atome métallique est représenté en bleu ou en violet, les atomes de carbone sont en gris et les atomes d'oxygène en rouge.

1.1 Dynamique vibrationnelle

1.1.1 Etude de la réponse infrarouge

Interroger une molécule par une excitation infrarouge dans son état électronique fondamental permet de caractériser sa dynamique vibrationnelle. Cette notion est très vaste et concerne tous les phénomènes liés aux mouvements internes de vibration des molécules. En particulier, la dynamique vibrationnelle est fortement dépendante de l'environnement dans lequel est piégée la molécule. On entend ici par "environnement" un milieu dont le nombre de constituants est beaucoup plus grand que le nombre de molécules étudiées. Ce peut être par exemple un solvant liquide, un verre, un cristal, un gel, etc. Les interactions entre molécules piégées ainsi que le couplage entre les différents modes de vibration d'une même molécule sont des processus pouvant également influencer sur la dynamique vibrationnelle. Enfin, lorsqu'un système est porté à son état vibrationnellement excité, différents phénomènes peuvent advenir. Nous allons commencer par nous intéresser à la réponse infrarouge d'une molécule à une seule impulsion laser résonnante avec une transition vibrationnelle. Cela nous amènera à introduire la nécessité d'utiliser une méthode de spectroscopie non-linéaire pour pleinement caractériser la dynamique vibrationnelle.

1.1.1.1 Interaction d'une molécule avec son environnement

Un spectre d'absorption obtenu par une expérience de spectroscopie linéaire (avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, par exemple) présente des bandes vibrationnelles dont l'information va être comprise dans l'analyse de la position, de l'intensité et de la largeur spectrale. Cette dernière grandeur est celle qui est la plus sensible aux effets d'environnement. La largeur spectrale mesurée par spectroscopie d'absorption contient plusieurs contributions qui se différencient par les échelles de temps caractéristiques du couplage avec l'environnement. Celui-ci peut être statique menant ainsi à la contribution inhomogène, ou bien dynamique conduisant à la contribution homogène. Une transition entre deux niveaux vibrationnels n'est jamais parfaitement isolée. A cause de l'environnement d'une vibration, il peut y avoir une déformation plus ou moins rapide de la surface de potentiel électronique entraînant des fluctuations des niveaux d'énergie. Si cette déformation est infiniment lente, il se crée une distribution statique des fréquences de l'ensemble des molécules. C'est ce qu'on appelle communément la distribution inhomogène des fréquences. Par exemple, en matrice cryogénique, l'anisotropie de l'environnement cristallin peut entraîner une distribution des fréquences susceptibles d'être prises par la molécule. Si au contraire cette déformation du potentiel est rapidement fluctuante, la fréquence de transition est modulée rapidement. C'est le phénomène de déphasage pur qui est la conséquence directe du couplage dynamique avec l'environnement. Ce peut être par exemple le couplage rapide avec les modes délocalisés du réseau cristallin. Les phonons du réseau peuvent induire un tel déphasage par des fluctuations rapides de la surface de potentiel sous forme de collisions élastiques (sans transferts d'énergie). Ce déphasage constitue une des deux causes physiques de l'élargissement homogène. L'autre phénomène intervenant dans l'élargissement homogène est la relaxation du niveau excité, une molécule ne pouvant émettre une polarisation que si elle a été portée dans un état vibrationnellement excité. Cette relaxation peut s'opérer soit par des transferts de populations vers des modes de plus basse énergie (de la molécule ou de l'environnement), soit par émission spontanée. Introduisons alors T_1 , le temps caractéristique de relaxation des populations vibrationnelles. Soit aussi T_2^* le temps caractéristique associé au déphasage pur. Ces deux grandeurs interviennent dans la largeur homogène via la relation :

$$\gamma_{homo} = \frac{1}{\pi T_2} = \frac{1}{2\pi T_1} + \frac{1}{\pi T_2^*} \quad (1.1)$$

Le temps T_2 relié à l'inverse de la largeur homogène s'appelle par abus de langage, le temps de déphasage (ou temps de cohérence, car il correspond à la relaxation des cohérences, les éléments non diagonaux de la matrice densité - voir la section 2.1 -). Nous allons voir que la méthode des échos de photons permet de mesurer les temps T_1 et T_2 . L'élargissement homogène se différencie de la distribution inhomogène par le fait que le potentiel de chaque molécule fluctue avec le temps alors que les fluctuations responsables de la distribution inhomogène sont suffisamment lentes pour qu'on puisse considérer que durant le temps de mesure, la fréquence d'une molécule reste constante. A cause d'interférences destructrices, ces dynamiques homogènes et inhomogènes conduisent toutes les deux à une décroissance de la polarisation macroscopique induite par l'excitation d'une transition vibrationnelle dans le domaine temporel. Ces deux phénomènes contribuent alors à élargir la bande vibrationnelle. La plupart du temps, la contribution inhomogène est dominante, rendant impossible l'accès à la largeur homogène par spectroscopie linéaire d'absorption. Il est donc nécessaire d'utiliser une technique de spectroscopie non-linéaire pour extraire l'élargissement homogène. La caractérisation du couplage d'une transition avec son environnement passant alors par l'analyse de ces fluctuations dynamiques et statiques, l'utilisation conjuguée de la spectroscopie d'absorption et d'une technique non-linéaire est donc nécessaire pour étudier la dynamique vibrationnelle sur plusieurs échelles de temps. Les expériences d'échos de photons stimulés que nous avons mises en œuvre dans ce travail donnent accès aux temps T_2 et T_1 . Elles permettent non seulement d'extraire la largeur homogène quand celle-ci est masquée par la largeur inhomogène mais également de la caractériser en distinguant les contributions dues au déphasage pur et à la relaxation vibrationnelle.

J'ai jusqu'ici considéré que les échelles de temps menant aux élargissements homogènes et inhomogènes étaient découplées (fluctuations infiniment rapides ou infiniment lentes). Ce découplage des échelles temporelles de fluctuations est appelé la limite de Bloch. Il existe néanmoins des cas intermédiaires pour lesquels on ne peut plus parler d'élargissements homogènes et inhomogènes. C'est par exemple le cas de la diffusion spectrale. Les temps de fluctuations sont trop rapides pour être dans la limite statique mais pas suffisamment pour être dans la limite homogène. Le système a une probabilité non nulle de transférer son énergie durant le temps de mesure. Un cas typique est rencontré lors de la solvation d'une molécule en phase liquide. L'excitation d'une transition vibrationnelle modifie localement l'environnement ; la réorganisation du solvant pendant que

la molécule est toujours excitée peut entraîner un changement d'énergie de la molécule. En matrice cryogénique, ce sont les transferts vibrationnels entre molécules piégées qui sont la principale cause de diffusion spectrale. Sous certaines conditions, les molécules peuvent transférer leur énergie à d'autres molécules de la distribution inhomogène, ce qui correspond à une modification de leur fréquence de vibration.

1.1.1.2 Spectroscopie non-linéaire

La méthode des échos de photons est une technique de spectroscopie non-linéaire d'ordre 3 qui est l'analogue dans le domaine optique de la résonance magnétique nucléaire (RMN). Les premiers travaux [4] ont été réalisés en 1966 sur une transition électronique dans un cristal de rubis. Dans le domaine infrarouge, les premiers échos de photons sur des transitions vibrationnelles ont été enregistrés par le groupe de Fayer à Stanford en 1993 [5] sur le mode d'élongation CO du tungstène-hexacarbonyle $W(CO)_6$ en solution de 2-méthyltétrahydrofurane. Le principe qualitatif de la méthode est le suivant. Soit une transition vibrationnelle dont l'élargissement spectral comporte une contribution homogène et une contribution inhomogène. Initialement, le système est dans son état fondamental. Une première impulsion résonnante avec cette transition vient porter le système dans un état de cohérence vibrationnelle. A cause de l'environnement, chaque molécule subit alors un déphasage selon un temps caractéristique T_2 et, à cause de la distribution inhomogène des fréquences, les différents dipôles se déphasent entre eux. Une deuxième impulsion, retardée d'un temps τ par rapport à la première porte le système dans un état de populations. Le système peut alors relaxer selon un temps T_1 . Enfin, une troisième impulsion retardée d'un temps T par rapport à la deuxième recrée un état de cohérence. Un temps τ après l'arrivée de cette troisième impulsion, les différents dipôles se remettent en phase créant ainsi le phénomène d'écho de photons. Il y a donc deux degrés de liberté que l'on peut faire varier séparément. En faisant varier τ à T fixé, on caractérise l'évolution des cohérences et il est possible de déterminer le temps de déphasage T_2 . En faisant varier T à τ fixé, on caractérise l'évolution des populations. Notons que la relaxation de l'état excité n'est pas l'unique phénomène qui peut advenir pendant le temps T . Nous verrons que cette relaxation peut s'effectuer en plusieurs étapes. Les temps T_1 de relaxation de l'état excité et T_g de re-population de l'état fondamental ne sont pas forcément identiques si le système comporte des "états noirs" (*dark states*) intermédiaires. Les molécules sont

de plus susceptibles de transférer leur énergie vers d'autres molécules de la distribution inhomogène ou d'avoir leur énergie modifiée par le phénomène de diffusion spectrale. Si la molécule comporte plusieurs modes de vibration susceptibles d'être excités par le laser, des échanges de populations peuvent également s'opérer pendant le temps T . Enfin, certaines molécules subissent un changement de géométrie (isomérisation, fluxionalité, etc.) pendant ce temps T . Comment se manifestent tous ces phénomènes ? Comment les caractériser ? La présence de plusieurs modes de vibration actifs en infrarouge entraîne des battements quantiques¹ dans la réponse non-linéaire. Nous verrons que ces battements quantiques portent la signature de la dynamique du système à l'état vibrationnellement excité. Remarquons également que lorsqu'un spectre est composé de plusieurs bandes, l'attribution est parfois difficile car ces bandes peuvent être dues aux différents modes de vibration d'une molécule ou à des effets de sites. Les échos de photons permettent de faire la distinction entre les battements quantiques (entre modes de vibration d'une même famille de molécules) et les interférences de polarisations (entre modes de vibration de molécules de familles différentes), clarifiant ainsi l'interprétation des spectres d'absorption. Les informations que l'on peut déduire de l'analyse des signaux d'échos de photons peuvent donc être classées en trois catégories. Ils permettent d'une part de caractériser les contributions statiques et dynamiques de l'élargissement spectral et donc de caractériser les interactions entre la molécule et son environnement. D'autre part, ils sont un bon outil pour suivre l'évolution d'un système porté à son état vibrationnellement excité. Enfin, ils apportent des informations complémentaires aux spectres d'absorption pour l'attribution des bandes vibrationnelles.

La spectroscopie non-linéaire infrarouge a connu de nombreux développements durant ces 10 dernières années grâce à l'introduction d'une nouvelle méthode : la spectroscopie bi-dimensionnelle (2D) [8; 9; 10; 11]. Le principe consiste à faire interférer un signal d'écho de photons avec une impulsion de référence afin de réaliser une détection hétérodyne. Je donnerai plus de détails sur la méthode et sur le type de résultats qu'elle permet d'obtenir dans la section 2.3.4 après avoir introduit la théorie des échos de photons. Baiz et al. résument en introduction de l'article [12] les trois principaux champs d'investigation de la spectroscopie 2D infrarouge. D'une part, elle sert à analyser le couplage entre

1. Le terme de "battements quantiques" est généralement réservé à un phénomène [6] qui ne peut pas être décrit par un traitement classique ou semi-classique. Dans un traitement semi-classique (c'est notre cas), on parle rigoureusement de "modulation de l'écho" [7]. Par abus de langage, nous emploierons le terme de "battements quantiques", terme qui est usuellement employé en spectroscopie infrarouge non-linéaire.

les transitions vibrationnelles dans le but d'obtenir des informations sur l'hamiltonien du système ainsi que sur la relaxation et la redistribution de l'énergie vibrationnelle. Elle est également un outil essentiel pour l'analyse des formes de raies spectrales, caractéristiques du couplage de la molécule avec son environnement. Enfin, de nombreux travaux concernent la dynamique hors équilibre et s'intéressent à l'évolution des spectres 2D en fonction d'un paramètre extérieur comme la température ou une excitation électronique.

Remarque :

Il existe d'autres méthodes qui permettent de mesurer les grandeurs inaccessibles par spectroscopie d'absorption. Si le temps de relaxation des populations est suffisamment long (>10 ns), il peut être mesuré en analysant la réponse impulsionnelle temporelle d'un système à une impulsion nanoseconde (en dessous de cette valeur, ce type de mesure est limité par les détecteurs infrarouges dont la réponse impulsionnelle ne descend pas en dessous de la dizaine de ns). En ce qui concerne l'extraction de la largeur homogène en présence d'une importante distribution inhomogène, l'utilisation de la méthode du *Hole-burning* spectral a connu un grand succès [13]. Elle consiste à *creuser* un trou dans une distribution inhomogène en utilisant un laser dont la largeur spectrale est plus fine que la largeur homogène. Notons que cette technique ne permet pas de distinguer les contributions dues à la relaxation et au déphasage pur.

1.1.2 Dynamique vibrationnelle des métaux-carbonyles

Le groupement carbonyle présente l'avantage d'avoir une bonne réponse infrarouge dans une région spectrale qui est très accessible expérimentalement et qui plus est se trouve dans une fenêtre de transparence atmosphérique. Selon la molécule ou l'environnement, la fréquence de vibration du mode d'élongation CO se situe entre 1900 et 2200 cm^{-1} . Enfin, ce groupe peut facilement se lier à un système plus gros, plus complexe et donc plus difficile à étudier. Par exemple, il existe de nombreux travaux où le groupe CO lié à une protéine est utilisé comme une sonde de phénomènes tels que les transferts de charges, les repliements de protéines, la photodissociation, etc. (voir par exemple [14; 15]). Un autre exemple est celui de CO chimisorbé sur des surfaces [16]; la dynamique vibrationnelle de CO renseigne sur la création de paires électrons-trous. Le groupe CO apparaît alors être une bonne sonde de l'environnement intramoléculaire. Dans notre

étude, nous avons utilisé la molécule de W(CO)_6 comme une sonde des interactions intermoléculaires et de l'environnement local. Les études que nous avons réalisées sur Fe(CO)_5 sont plus liées à des questions spécifiques à cette molécule.

1.1.2.1 W(CO)_6 : une bonne sonde de l'environnement intermoléculaire

La molécule de W(CO)_6 est depuis de nombreuses années (et encore aujourd'hui) la *drosophile* de la dynamique vibrationnelle infrarouge. En phase gazeuse, la molécule ne présente qu'un seul mode actif en infrarouge dans la région des élongations CO, le mode T_{1u} triplement dégénéré. Grâce à son fort moment dipolaire de transition (≈ 1 D) et du fait que ce mode est bien isolé des autres modes de vibration, cette molécule a beaucoup été utilisée d'une part dans le développement instrumental de nouvelles méthodes [17; 18], et d'autre part comme sonde de l'environnement local. A la fin des années 1980, le groupe de Heilweil s'est intéressé à la relaxation du mode d'élongation CO en solution [19; 20] par des mesures de type pompe-sonde infrarouge. Ils ont ainsi caractérisé le mécanisme de relaxation et l'influence du solvant en distinguant les contributions intramoléculaires (relaxation vers des modes de basse énergie de la molécule) et intermoléculaires (transferts d'énergie vers des modes du solvant). Typiquement, ce temps de relaxation T_1 est de l'ordre de la centaine de picosecondes. Nous reviendrons sur leurs résultats dans la section 4.6.2 lors de la comparaison avec ceux obtenus en matrice cryogénique. L'influence de l'environnement sur la relaxation de W(CO)_6 a ensuite été reprise par le groupe de Fayer et al. [21; 22]; ils ont également travaillé dans des solides amorphes tels des verres organiques. Enfin, l'influence de la densité de l'environnement a été caractérisée par Myers et al. [23] en étudiant la dynamique de relaxation dans des fluides supercritiques. Ils ont ensuite complété leurs travaux par des études en phase gazeuse à faible pression [24; 25] ce qui leur a permis de s'affranchir des processus de relaxation intermoléculaires et donc d'isoler les mécanismes intramoléculaires. Kano et al. [26] ont examiné la relaxation vibrationnelle d'autres hexacarbonyles Mo(CO)_6 et Cr(CO)_6 adsorbés sur des zéolites. Plus récemment, Banno et al. ont étudié les mécanismes de relaxation des produits de photolyse UV de W(CO)_6 en solution [27; 28]. Le groupe de Fayer et al. s'est également intéressé aux processus de déphasage de W(CO)_6 dans divers environnements en phase condensée [29]. Les processus de déphasage et de relaxation ont été examinés par notre équipe dans des xérogels [30] et en matrice de gaz rares [31].

1.1.2.2 $\text{Fe}(\text{CO})_5$: un système modèle pour l'étude de la dynamique à l'état excité

La molécule de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ présente en phase gazeuse ou en solution deux modes normaux actifs en infrarouge dans la région des élongations CO. La réponse non-linéaire est donc susceptible de présenter des battements quantiques dont l'évolution avec le temps T porte la signature de la dynamique de la molécule à l'état vibrationnellement excité. Un excellent article de Cahoon et al. paru en 2008 dans la revue *Science* [32] propose une analyse de la dynamique vibrationnelle à l'échelle femtoseconde de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en solution interprétée par le phénomène de fluxionalité. Cette molécule est en effet connue pour subir à température ambiante la pseudorotation de Berry [33]. Ce phénomène est illustré et explicité sur la figure 1.2.

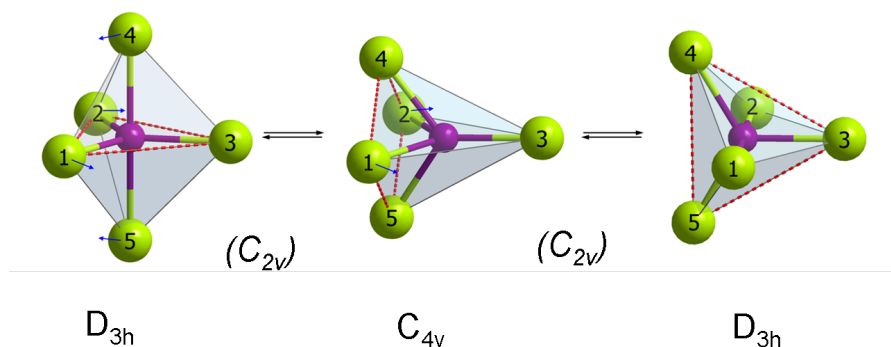


FIGURE 1.2 – **Illustration du phénomène de pseudorotation de Berry.** - Figure reproduite d'après *Wikipedia*. La molécule est initialement en symétrie D_{3h} (bi-pyramide à base triangulaire) ; les groupes carbonyles numérotés 1, 2, 3 forment un plan. Un déplacement des liaisons Fe-4 et Fe-5 amène la molécule vers une symétrie C_{4v} (pyramide à base carrée) en passant par une symétrie intermédiaire C_{2v} ; la base de la pyramide est alors formée par les atomes 1, 2, 4, 5. Puis, un déplacement des liaisons Fe-1 et Fe-2 ramène la molécule vers sa symétrie première mais le plan est formé par les atomes 3, 4, 5. Au final, la molécule a subi une rotation de 90° .

Bien que ce phénomène soit intrinsèque à la molécule elle même, l'environnement a certainement une influence sur la dynamique vibrationnelle. Il nous a alors semblé intéressant de comparer les résultats obtenus par Cahoon et al. en solution à température ambiante avec une expérience de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ piégé en matrice cryogénique. Cette étude sera l'objet du chapitre 5.

1.2 Etudes en matrice cryogéniques

1.2.1 Considérations générales

Les molécules piégées en matrices cryogénique ont fait l'objet de nombreuses études depuis les travaux pionniers de Pimentel et al. [34]. L'environnement matriciel est très adapté pour l'étude d'espèces instables (espèces transitoires) comme des radicaux ou des isomères de conformation de haute énergie. De plus, c'est un lieu privilégié pour étudier les mécanismes à l'origine de la réaction chimique (voir par exemple les articles de revue [35; 36]). Ce milieu est souvent comparé à la phase gazeuse car les interactions entre les molécules piégées et l'environnement sont souvent très faibles. Il présente l'avantage de pouvoir observer un échantillon sur un long temps d'observation. De plus, on peut facilement contrôler la concentration en molécules piégées. On peut d'une part se placer dans des conditions où les molécules piégées sont suffisamment éloignées les unes des autres pour qu'elles soient considérées comme isolées. D'autre part, augmenter la concentration peut renseigner sur les interactions électrostatiques entre molécules piégées ou conduire à la formation de dimères ou d'agrégats.

Une matrice cryogénique résulte de la condensation d'un mélange gazeux sur une fenêtre froide. L'hypothèse de base est que lors de la condensation, les populations des différents niveaux vibrationnels de la phase gazeuse sont *gelées*. Généralement, une matrice n'est pas un cristal parfait. C'est un ensemble de micro cristaux dont la taille est très variable (de 100 nm - 1 μ m) mais toujours grande devant la taille des molécules piégées. Ainsi, on considère que l'environnement autour d'une impureté piégée est localement cristallin. Les niveaux de rotation des molécules ne sont généralement pas peuplés. A quelques exceptions près (comme par exemple, H-X où X est un halogène en matrice de gaz rare [37] ou CO dans l'hydrogène [38]), les molécules ne tournent pas. Les bandes vibrationnelles ne comportent donc pas de structure rotationnelle. De plus, les molécules sont dans leur état fondamental électronique et vibrationnel.

Pendant ma thèse, nous avons étudié différents types d'environnements cristallins dont les principales caractéristiques sont données dans le tableau 1.1². Ces quatre milieux adoptent une structure cubique à faces centrées (cfc) à basse température.

2. Les valeurs des paramètres de maille sont donnés à T=0 K. Dans nos gammes de température étudiées (4-30 K), l'expansion thermique n'est pas significative. Typiquement, les coefficients d'expansion thermique sont de l'ordre de $\Delta a/a_{T=0} < 10^{-3}$ [39]

1.2. ETUDES EN MATRICE CRYOGÉNIQUES

	Ar	Kr	N ₂	CH ₄
Paramètre de maille a (nm)	0,53	0,57	0,56	0,59
Distance entre plus proches voisins d (nm)	0,38	0,40	0,40	0,41
Volume de la maille primitive (nm ³)	0,037	0,047	0,045	0,051
Taille du constituant (rayon de van der Waals) (nm)	0,19	0,22	0,16	0,20
Point triple du constituant (K)	83,35	117	63,25	90,7

TABLE 1.1 – Paramètres cristallographiques des principales matrices étudiées dont le réseau est de type cubique à faces centrées (cfc)

Les phonons :

La phase solide, et plus particulièrement la phase cristalline est un milieu propice à la propagation de phonons. Il faut toutefois être prudent sur l'emploi de ce terme *phonon* dont le sens varie selon les auteurs et les situations. Il s'agit de bien différencier les modes du réseau, les modes locaux, et les modes dits "pseudolocaux" [40].

- Les modes du réseau sont les modes collectifs d'un cristal parfait qui existent indépendamment de la présence d'une impureté. Ils peuvent être de deux natures. Soit ils correspondent à un mouvement de translation de l'ensemble du cristal (phonons acoustiques), soit ils résultent des mouvements internes des constituants du cristal. Ce deuxième cas ne concerne que les cristaux formés de molécules. Par exemple, un cristal parfait d'azote présente des modes collectifs de basse énergie dits de libration (rotation incomplète de la molécule d'azote) [41]. Bien que ce mouvement soit interne à chaque constituant, on le qualifie tout de même de mode du réseau car toutes les molécules de N₂ effectuant ce mouvement, le phénomène devient collectif. Ces modes, au nombre de trois, ont pour énergies : 32,3, 36,3 et 59,7 cm⁻¹.
- Les modes locaux correspondent à des modes de basse énergie de l'impureté au sein du réseau. Le cas typique est la libration de la molécule de CO piégée dans un cristal d'azote [40].
- Les modes pseudo locaux résultent d'une combinaison entre les modes du réseau et les modes locaux. Pour reprendre l'exemple de CO dans l'azote, il existe un mode résultant du couplage de la libration de CO et de la libration de N₂ [40].

1.2.2 Métaux-carbonyles en matrices cryogéniques

Il existe assez peu de travaux concernant l'étude en matrices cryogéniques de $\text{W}(\text{CO})_6$ et de $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Le groupe de Turner [42; 43; 44] a étudié la spectroscopie infrarouge dans la région des élongations CO et la photochimie par irradiation ultraviolette de plusieurs métaux-hexacarbonyles $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ en matrices cryogéniques. La première interprétation de la structure du spectre d'absorption dans la région des élongations CO est proposée dans la référence [42] ; ils mentionnent l'existence de plusieurs familles de sites de piégeages au sein du cristal. Ils ont également mis en évidence la formation de pentacarbonyles ($\text{W}(\text{CO})_5$, etc.) par photolyse UV ainsi que les conditions propices à la régénération des hexacarbonyles. Ils se sont de plus intéressés aux espèces isotopiques [43]. Plus récemment, notre équipe a réalisé des travaux préliminaires de dynamique vibrationnelle de $\text{W}(\text{CO})_6$ en matrice cryogénique [45; 31] en utilisant le laser à électrons libres CLIO³. Ces travaux ont été réalisés en matrice d'argon, d'azote et de méthane. Les travaux sur l'isolation de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en matrice cryogénique sont encore plus rares. Le premier spectre d'absorption dans la région des élongations CO a été enregistré en matrice d'argon par Poliakoff et al. [46]. Ils se sont particulièrement intéressés à la photolyse par irradiation UV menant à la formation de $\text{Fe}(\text{CO})_4$. Plus tard, Swanson et al. [47] ont proposé une interprétation de la structure du spectre en matrices d'argon et krypton dans la région des élongations CO. La spectroscopie des modes de basse fréquence a été mise en évidence en matrice d'azote par Brown et al. [48].

1.2.3 Dynamique vibrationnelle en matrice cryogénique

De manière générale, il existe beaucoup plus de travaux sur la dynamique vibrationnelle aux temps courts en solution qu'en matrice cryogénique. Il y a plusieurs raisons à cela. Il est vrai d'une part que la difficulté relative à la maîtrise de la préparation des matrices constitue un obstacle à la mise en place de celles-ci au sein d'expériences de dynamique vibrationnelle qui sont intrinsèquement complexes. D'autre part, les travaux récents de dynamique vibrationnelle se sont majoritairement intéressés aux molécules d'intérêt biologique. Le choix de la solution liquide comme environnement d'étude se justifie alors car c'est celui de l'environnement naturel biologique. Toutefois, l'étude en

3. CLIO : Centre Laser Infrarouge d'Orsay

matrice cryogénique présente de nombreux intérêts. L'environnement matriciel se caractérise par un fort découplage des échelles de temps des fluctuations de la surface de potentiel. Il y a généralement d'importantes interactions ne dépendant pas du temps, statiques, entraînant donc une inhomogénéité de l'élargissement spectral. Cela peut se traduire par un élargissement des bandes spectrales (interactions statiques *continues*) et/ou par l'apparition d'effets de sites (interactions statiques *discrètes*, résultant d'une anisotropie de l'environnement cristallin). Quant aux interactions dynamiques, elles ne sont que très rarement dominantes mais sont très sensibles aux faibles interactions cristallines. L'étude de la dynamique vibrationnelle de $\text{W}(\text{CO})_6$ en matrice comme sonde de l'environnement local permet de caractériser ces différents types d'interactions. En particulier, nous verrons que cette molécule est très sensible aux phonons spécifiques aux matrices moléculaires comme les matrices d'azote ou de méthane.

Les temps caractéristiques de relaxation et de déphasage sont relativement longs en matrice comparés à ceux pouvant être obtenus en solution. Typiquement, le temps T_2 est de l'ordre de quelques picosecondes en solution alors qu'il est de l'ordre de plusieurs dizaines de picosecondes en matrice. Autrement dit, les bandes d'absorption peuvent être fines, et bien résolues. C'est donc un environnement propice et bien adapté pour étudier les propriétés intrinsèques d'une molécule et en particulier sa dynamique à l'état vibrationnellement excité. En "ralentissant" la dynamique d'un système, certains phénomènes subtils sont mieux à même d'être caractérisés.

Les premiers travaux d'échos de photons infrarouge sur des molécules piégées en matrice cryogéniques ont été réalisés dans notre équipe sur la molécule de CO [49]. L'équipe a ensuite mené une étude assez exhaustive de la dynamique vibrationnelle de DCl (HCl) et du dimère $(\text{DCl})_2$ en matrice d'argon et d'azote et des complexes $(\text{DCl})_x(\text{N}_2)_n$ en matrice d'argon [50; 51; 52; 53]. Il existe d'autres techniques de spectroscopie non-linéaire utilisées pour sonder la réponse aux temps courts de molécules piégées en matrices cryogéniques. Plusieurs groupes ont travaillé sur la technique dite *CARS* (*Coherent Anti Stokes Raman Scattering*) [54; 55; 56; 57; 58]. Cette technique utilise des impulsions ultracourtes dans le domaine visible dans le but de sonder des transitions vibrationnelles grâce à l'effet Raman [59]. Plus récemment, ont été menées des expériences d'absorption transitoire à l'échelle femtoseconde. Schanz et al. [60; 61] ont mis en évidence le mécanisme d'isomérisation de la molécule de HONO piégée en matrice de gaz rares par une excitation infrarouge résonnante. D'autre part, Maçôas et al. [62] se sont intéressés aux mécanismes

de relaxation de l'acide carboxylique en matrice d'argon.

1.3 Projet : étude de système à liaison hydrogène

Un des objectifs de notre équipe est l'étude de la dynamique vibrationnelle de petits systèmes présentant une liaison hydrogène (H) intramoléculaire. Des systèmes présentant une liaison H intermoléculaire comme les complexes $(\text{DCI})_x(\text{N}_2)_n$ ont beaucoup été étudiés dans notre équipe [50; 51; 52]. De nombreux phénomènes ont été mis en évidence comme l'influence de la complexation par la liaison H sur le déphasage, la dynamique vibrationnelle des dimères $(\text{DCI})_2$, etc. Bien que les systèmes à liaison H intramoléculaires aient été beaucoup étudiés spectroscopiquement en matrice cryogénique, il n'existe toutefois pas de travaux sur la dynamique vibrationnelle résolue en temps en matrice cryogénique de tels systèmes. Parmi les plus petites molécules présentant une liaison H intramoléculaire, il existe le glycolaldéhyde ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$). C'est un système modèle qui possède plusieurs isomères de conformation stables. L'un d'eux, le plus stable (la forme fermée ou *Cis-Cis*) présente une liaison H intramoléculaire (voir la figure 1.3).

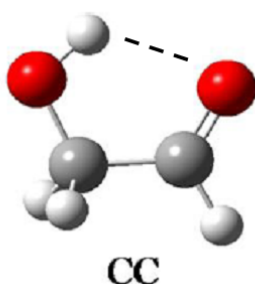


FIGURE 1.3 – **Représentation de la forme CC du glycolaldéhyde.** - Les atomes de carbone sont en gris, les hydrogènes en blanc et les oxygènes en rouge. La liaison H est représentée en pointillé.

L'idée est de comparer la dynamique d'un système "fermé" possédant une liaison H intramoléculaire et un système "ouvert". Une telle étude sur le glycolaldéhyde ne peut être menée qu'en matrice cryogénique. Nous montrerons en effet dans le chapitre 6 qu'il est possible d'isoler et de stabiliser en matrice cryogénique les formes ouvertes de la molécule, ce qui n'est pas le cas en phase gazeuse. Je présenterai dans le chapitre 6 les travaux préliminaires de photochimie du glycolaldéhyde en matrice cryogénique par irradiation

ultraviolette auxquels j'ai participé.

1.4 Contexte de l'étude

Pour terminer ce chapitre, je voudrais faire une remarque sur le contexte dans lequel s'est effectué ce travail de thèse. Le but premier de ma thèse était d'étudier la dynamique vibrationnelle du glycolaldéhyde piégé en matrice cryogénique. A mon arrivée, le dispositif expérimental pour l'acquisition des échos de photons n'était pas encore opérationnel. Nous avons ainsi utilisé la molécule de $\text{W}(\text{CO})_6$ dans le but d'optimiser les réglages expérimentaux. Il s'est ensuite avéré que cette molécule présentait un grand intérêt comme sonde de l'environnement local. De plus, la recherche du signal d'écho de photons sur le glycolaldéhyde a été sans succès (j'en discuterai les raisons dans la section 6.3). L'étude détaillée de $\text{W}(\text{CO})_6$ puis de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en matrice cryogénique a permis de disposer d'outils de contrôle pour la compréhension future de systèmes plus complexes. Enfin, le dispositif d'acquisition des échos de photons auquel j'ai contribué est une première étape vers la mise en œuvre d'un dispositif de spectroscopie bi-dimensionnelle qui permettra d'une part une détection plus sensible et d'autre part une meilleure compréhension des interactions intermoléculaires et intramoléculaires ainsi que la dynamique à l'état vibrationnellement excité.

1.4. CONTEXTE DE L'ÉTUDE

Chapitre 2

Eléments de théorie sur les échos de photons

Dans cette partie, nous allons introduire le formalisme nécessaire à l'analyse des signaux obtenus dans nos expériences de spectroscopie non-linéaire. La littérature sur la théorie des échos de photons est très importante et il existe plusieurs approches. Historiquement, ils ont été introduits en utilisant les équations de Bloch optiques. Le formalisme que j'ai utilisé est un peu différent. Je me suis inspiré des ouvrages de référence de Shaul Mukamel [63] et de Peter Hamm et Martin Zanni [11] pour écrire ce chapitre. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à la réponse linéaire à une impulsion infrarouge d'un mode de vibration décrit par un système à deux niveaux. Cela nous permettra d'illustrer la nécessité d'utiliser une technique non-linéaire pour étudier la dynamique vibrationnelle. Ensuite, nous étendrons le développement vers la réponse non-linéaire d'ordre 3 qui est à la base du signal d'écho de photons. A la fin de ce chapitre, nous examinerons la réponse non-linéaire lorsqu'une molécule comporte plusieurs modes de vibration et lorsqu'un système est composé de plusieurs espèces absorbant à des fréquences différentes. Enfin, je donnerai quelques éléments nécessaires à la compréhension du phénomène de diffusion spectrale.

2.1 Réponse linéaire infrarouge à une impulsion laser

Considérons le cas simple de l'interaction d'une impulsion laser avec un système moléculaire réduit à un unique système à deux niveaux. L'impulsion laser est décrite par un champ électrique $E(t)$ s'écrivant :

$$E(t) = \mathcal{E}(t) \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_{las} t) = \mathcal{E}(t) \frac{e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_{las} t)} + e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_{las} t)}}{2} \quad (2.1)$$

On distingue l'enveloppe $\mathcal{E}(t)$ et le terme de phase oscillant à la pulsation du laser ω_{las} et ayant comme vecteur d'onde \vec{k} . Un champ électrique est une grandeur réelle mais il peut s'écrire comme la somme de deux exponentielles complexes conjuguées (deux ondes planes) et il est d'usage de n'en considérer qu'une seule dans les calculs. En effet, leur comportement est identique, au signe de la phase près. Par abus de langage, selon l'onde plane considérée, on parle de l'onde " $+\vec{k}$ " et de l'onde " $-\vec{k}$ ". Cette appellation prendra son utilité lorsque nous nous pencherons sur les questions d'accord de phase.

Dans la suite, on considèrera que l'enveloppe est beaucoup plus courte que la dynamique du système et on la modélisera par une impulsion de Dirac : $\mathcal{E}(t) = \delta(t)$ ¹. Remarquons que d'après la relation d'Heisenberg, cette approximation équivaut à considérer que d'un point de vue fréquentiel, la densité spectrale d'excitation est constante pour l'ensemble de l'élargissement spectral de la transition ou pour tous les modes excités par le système si on considère plusieurs niveaux.

Le système moléculaire est décrit par un système à deux niveaux : un niveau fondamental $|0\rangle$ et un niveau excité $|1\rangle$. On lui associe un opérateur moment dipolaire $\hat{\mu}$. L'interaction entre le champ laser et la transition vibrationnelle se modélise par l'hamiltonien d'interaction. $\hat{W}(t) = -\hat{\mu}E(t)$. L'hamiltonien total du système est alors la somme d'un terme indépendant du temps \hat{H}_0 et du terme de perturbation dépendant du temps $\hat{W}(t)$:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{W}(t)$$

Nous utiliserons dans notre développement le formalisme de la matrice densité. Dans le cas où un état peut être décrit par une unique fonction d'onde, on dit que cet état est "pur". Sa fonction d'onde s'exprimant comme la superposition des états propres $|n\rangle$ de

1. Typiquement, les impulsions avec lesquelles nous avons travaillé ont une durée de 150 fs et les temps caractéristiques mesurés sont de l'ordre de la dizaine de ps

l'hamiltonien H_0 indépendant du temps, $|\Psi\rangle = \sum_n c_n(t)|n\rangle$, alors la matrice densité du système s'écrit : $\rho = |\Psi\rangle\langle\Psi|$. Or, la plupart des systèmes quantiques ne sont pas des états purs. Ce sont en général des ensembles statistiques de molécules et donc ils ne peuvent pas être décrits par une fonction d'onde. En revanche, on peut définir la matrice densité d'un tel ensemble. Si p_s est la probabilité que le système soit dans l'état $|\Psi_s\rangle$, alors la matrice densité de l'ensemble statistique s'écrit :

$$\rho = \sum_s p_s |\Psi_s\rangle\langle\Psi_s|$$

L'évolution temporelle des éléments de cette matrice densité est régie par l'équation de Liouville-von Neumann (qui découle de l'équation de Schrödinger dépendant du temps) :

$$\dot{\rho}_{nm} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho]_{nm} \quad (2.2)$$

La résolution de cette équation conduit aux éléments diagonaux (les populations) et les éléments non diagonaux (les cohérences) de la matrice densité. La polarisation macroscopique émise par un système répondant à une impulsion laser est défini comme :

$$P(t) = Tr(\mu\rho(t)) \quad (2.3)$$

où Tr est la trace de l'opérateur produit (somme des éléments diagonaux de la matrice opérateur) et μ est l'opérateur moment dipolaire. On montre aisément que seuls les termes non diagonaux de la matrice densité interviennent dans cette polarisation. Ce sont ainsi les cohérences qui rayonnent et non les populations. A partir de ces relations, il va être possible d'établir l'expression de la polarisation non-linéaire d'ordre 3, qui est à la base du signal d'écho de photons. Je voudrais toutefois commencer par introduire la réponse linéaire d'un système quantique. Examinons le cas de l'interaction d'une seule impulsion avec un système à deux niveaux, un niveau fondamental 0 et un niveau excité 1 .

A ce stade de notre développement, il y a deux approches possibles pour exprimer la polarisation macroscopique du système. Une première approche consiste à résoudre l'équation 2.2 en ajoutant de manière phénoménologique le terme de déphasage. Dans la seconde méthode, on conserve l'expression 2.2 que l'on résout en considérant que l'énergie du système dépend du temps.

Première méthode

L'hamiltonien \hat{H}_0 est ici supposé être indépendant du temps. L'équation 2.2 pour les cohérences ($n \neq m$) se réécrit² :

$$\dot{\rho}_{nm} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho]_{nm} - \frac{\rho_{nm}}{T_2} \quad (2.4)$$

Nous avons introduit de manière phénoménologique un terme de déphasage. Dans un traitement perturbatif au premier ordre, le terme de cohérence au premier ordre s'écrit :

$$\rho_{10}^{(1)} \propto \mu_{10} e^{-i\omega_0 t} e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (2.5)$$

L'expression 2.5 comporte un terme oscillant à la pulsation de Bohr $\omega_0 = \frac{E_1 - E_0}{\hbar}$ de la transition et un terme d'amortissement lié au déphasage. Pour écrire la polarisation macroscopique linéaire (du premier ordre) à partir de cette expression, on utilise la relation 2.3 qui effectue la somme des polarisations microscopiques de l'ensemble des molécules du système. Cela signifie qu'il faut prendre en compte la distribution inhomogène des fréquences du système que l'on écrira $g(\omega)$. On a alors :

$$P(t) = N |\mu| \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \rho_{10} g(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} d\omega g(\omega) e^{-i\omega t} e^{-\frac{t}{T_2}} = TF[g(\omega)](t) e^{-\frac{t}{T_2}} = G(t) e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (2.6)$$

Dans le domaine temporel, la polarisation macroscopique correspond donc au produit de deux termes. $G(t)$ est la transformée de Fourier de la distribution inhomogène et l'exponentielle en T_2 correspond à la contribution homogène de la réponse, le temps de déphasage étant inversement proportionnel à la largeur homogène (relation 1.1). Ce produit dans le domaine temporel devient un produit de convolution dans le domaine spectral. La transformée de Fourier de $P(t)$ conduit alors au profil spectral $P(\omega)$ mesurable par un spectre d'absorption. L'expression de $g(\omega)$ varie selon l'environnement et le modèle choisi. Très souvent, c'est une Gaussienne conférant alors un profil de Voigt au spectre d'absorption. On peut aussi utiliser un modèle Lorentzien d'une part pour simplifier les calculs analytiques et d'autre part parce que les raies d'absorption de nos molécules piégées en matrice cryogénique s'ajustent plus facilement par des Lorentziennes. Dans ce cas là, si σ_i est la largeur à mi-hauteur de la Lorentzienne $g(\omega)$, la fonction $G(t)$ s'écrit :

$$G(t) = e^{-\frac{|t|}{T_i}} \text{ avec } T_i = \frac{1}{\pi \sigma_i} \quad (2.7)$$

2. Les équations de Bloch optiques découlent de ce formalisme

On voit alors que la réponse linéaire du système à deux niveaux résulte de la combinaison dans le domaine temporel entre ce temps T_i et le temps de déphasage T_2 et dans le domaine spectral entre la largeur homogène et la largeur inhomogène. Le plus souvent, cette dernière masque la largeur homogène et donc T_i masque le temps de déphasage dans le domaine temporel. Nous allons voir que les échos de photons permettent de palier ce problème et de rendre possible la mesure de T_2 .

Deuxième méthode : théorie microscopique du déphasage

Dans cette méthode, on conserve l'équation de Liouville sans introduire de terme de déphasage. La résolution formelle de l'équation 2.2 pour un ensemble de molécules s'écrit :

$$\rho_{10}(t) \propto \left\langle \exp(-i \int_0^t \omega_0(\tau) d\tau) \right\rangle \quad (2.8)$$

Contrairement au cas précédent, la fréquence de Bohr du système peut varier au cours du temps. Nous allons à présent introduire les notions de déphasage et d'élargissement inhomogène à partir de la manière dont cette fréquence $\omega_0(t)$ varie avec le temps. $\omega_0(t)$ peut s'écrire comme la somme d'une valeur moyenne indépendante du temps d'un terme fluctuant : $\omega_0(t) = \omega_0 + \delta\omega_0(t)$. L'expression 2.8 devient ainsi :

$$\rho_{10}(t) \propto e^{-i\omega_0 t} \left\langle \exp(-i \int_0^t \delta\omega_0(\tau) d\tau) \right\rangle \quad (2.9)$$

On retrouve alors l'expression 2.5 établie dans la première méthode avec :

$$\left\langle \exp(-i \int_0^t \delta\omega_0(\tau) d\tau) \right\rangle = e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (2.10)$$

Pour écrire cette grandeur et ainsi retrouver l'équivalence entre les deux méthodes, nous introduisons la fonction $g(t)$ et nous proposons d'écrire la polarisation sous la forme :

$$P^{(1)}(t) \propto \rho_{10}(t) \propto \left\langle \exp(-i \int_0^t \delta\omega_0(\tau) d\tau) \right\rangle \equiv e^{-g(t)} \quad (2.11)$$

Cette relation implique que la connaissance de la fonction $g(t)$ mène directement à l'écriture de la polarisation du premier ordre. Cette fonction est d'ailleurs appelée *fonction de forme de raie de Kubo*. Elle s'établit en faisant un développement perturbatif au second ordre :

$$g(t) = \frac{1}{2} \int_0^t \int_0^{\tau'} d\tau' d\tau'' \left\langle \delta\omega_0(\tau'') \delta\omega_0(\tau') \right\rangle \quad (2.12)$$

Kubo a proposé un postulat (expression 2.13) pour écrire la quantité à intégrer qui est appelée la fonction de corrélation des fluctuations fréquentielles. Nous introduisons deux paramètres pour écrire cette fonction. $\Delta\omega$ est l'amplitude des fluctuations des fréquences, c'est le domaine spectral susceptible d'être pris par la transition. τ_c est le temps de corrélation entre les différentes fréquences du système.

$$\langle \delta\omega(\tau)\delta\omega(0) \rangle = \Delta\omega^2 e^{-\frac{|\tau|}{\tau_c}} \quad (2.13)$$

En insérant cette expression dans l'intégrale 2.12, on obtient une expression de $g(t)$:

$$g(t) = \Delta\omega^2 \tau_c^2 \left[e^{-\frac{t}{\tau_c}} + \frac{t}{\tau_c} - 1 \right] \quad (2.14)$$

Selon les valeurs des deux paramètres, on peut établir les deux cas limites des élargissements homogènes et inhomogènes. Si $\Delta\omega \cdot \tau_c \ll 1$, on est dans la limite des fluctuations rapides, ou la limite homogène. On a alors $g(t) = t/T_2^*$ avec $T_2^* = 1/(\Delta\omega^2 \tau_c)$, le temps de déphasage pur. D'après l'expression 2.11, la polarisation linéaire macroscopique émise par le milieu est une exponentielle décroissante, identique à l'expression 2.6 dans laquelle le temps T_2 avait été introduit de manière phénoménologique. Par transformée de Fourier, le profil de raie est ainsi de type Lorentzien.

Si $\Delta\omega \cdot \tau_c \gg 1$, c'est la limite des fluctuations lentes, dite limite statique ou inhomogène. Dans ce cas, $g(t) = \frac{\Delta\omega^2}{2} t^2$. D'après l'expression 2.11, la polarisation émise est alors de type Gaussienne et ne dépend plus du temps de corrélation qui est infini. Le profil de raie est également Gaussien, caractéristique des élargissements inhomogènes.

Généralement, un système admet plusieurs dynamiques à différentes échelles de temps. Dans ce cas là, on peut écrire la fonction $g(t)$ comme la somme des deux cas limites homogène et inhomogène, conduisant ainsi à la *dynamique de Bloch*. En écrivant :

$$g(t) = \frac{t}{T_2^*} + \frac{\Delta\omega^2}{2} t^2 \quad (2.15)$$

En insérant cette expression dans l'expression 2.11, on retrouve l'expression 2.6 établie dans la première méthode exprimant la polarisation comme le produit de deux contributions (homogène et inhomogène) dont les échelles de temps des fluctuations sont bien découplées. Par transformée de Fourier, le profil spectral est un profil de Voigt résultant du produit de convolution entre une Lorentzienne et une Gaussienne. Je voudrais faire deux

remarques sur ce modèle. Tout d'abord, il ne prend pas en compte la relaxation du niveau vibrationnel. Celle ci est alors introduite de manière phénoménologique afin d'obtenir l'expression 1.1. D'autre part, dans le postulat de Kubo, l'élargissement spectral inhomogène découlant du calcul apparaît être Gaussien. Comme je l'ai déjà remarqué, les bandes vibrationnelles des spectres de $\text{W}(\text{CO})_6$ en matrice s'ajustent mieux par des Lorentziennes que par des Gaussiennes. La modélisation des signaux d'échos de photons en choisissant un profil spectral plutôt qu'un autre peut avoir dans certaines conditions une certaine influence (discutée dans la section 2.3.1). Il faut dans tous les cas être prudent sur les temps caractéristiques considérés. Si le terme dans la polarisation macroscopique s'écrit comme la TF d'une Lorentzienne de largeur totale à mi hauteur $\gamma_i = \frac{1}{\pi T_i}$: $G(t) = e^{-\frac{|t|}{T_i(L)}}$, on peut remplacer cette exponentielle par la TF d'une Gaussienne ayant la même largeur à mi hauteur : $G(t) = e^{-\frac{t^2}{T_{i(G)}^2}}$ à condition que $T_{i(G)} = 2\sqrt{\ln 2} T_{i(L)}$.

2.2 Signal d'écho de photons pour un système à deux niveaux

Dans cette section, nous détaillons la séquence d'impulsions conduisant à la génération du signal d'écho de photons. Nous introduisons tout d'abord le formalisme des diagrammes de Feynman. Puis, nous l'appliquons à notre cas pour décrire notre expérience.

2.2.1 Réponse non-linéaire d'ordre 3

Les échos de photons font partie des techniques de mélange à quatre ondes dégénéré. Cela signifie que trois impulsions incidentes de même fréquence sont nécessaires, la quatrième onde étant l'écho de photons émis à la même fréquence. On dit que c'est un phénomène résonnant à une couleur. Les trois impulsions sont décalées dans le temps comme le montre la figure 2.1. Dans cette figure, τ est le temps séparant la première et la deuxième impulsion et T le temps entre la deuxième et la troisième impulsion. On décide que la troisième impulsion arrive sur l'échantillon à l'instant $t=0$. Ces trois impulsions sont décrites par l'expression 2.1. Le champ résultant s'écrit comme la somme des

2.2. SIGNAL D'ÉCHO DE PHOTONS POUR UN SYSTÈME À DEUX NIVEAUX

champs des trois impulsions numérotées selon leur ordre d'arrivée sur l'échantillon :

$$E(\vec{r}, t) = E_1 + E_2 + E_3 + cc^3 \quad (2.16)$$

avec :

$$E_1 = \mathcal{E}_1(t + T + \tau) e^{i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega_{las}(t+T+\tau))}$$

$$E_2 = \mathcal{E}_2(t + T) e^{i(\vec{k}_2 \cdot \vec{r} - \omega_{las}(t+T))}$$

$$E_3 = \mathcal{E}_3(t) e^{i(\vec{k}_3 \cdot \vec{r} - \omega_{las}(t))}$$

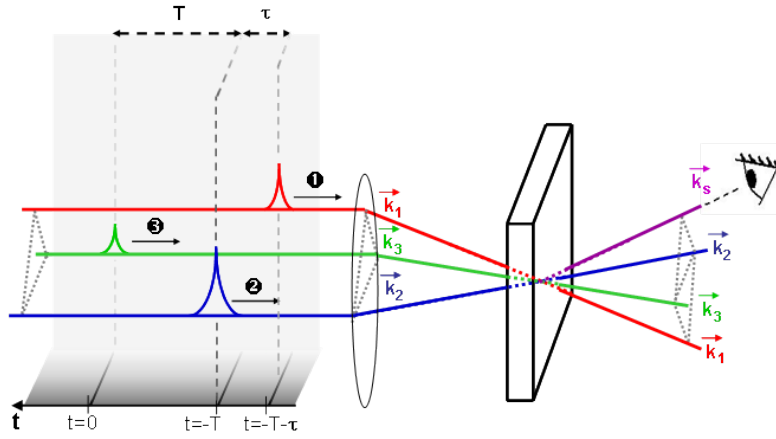


FIGURE 2.1 – Représentation schématique de la séquence d'impulsions arrivant sur l'échantillon. - Les impulsions 1 (en rouge) et 2 (en bleu) sont décalées du temps τ . Les impulsions 2 et 3 (en vert) sont décalées de T . On définit $t=0$ le temps où la troisième impulsion arrive sur l'échantillon. Les trois faisceaux sont focalisés en un même point sur l'échantillon et le signal d'écho (en violet) est produit dans une direction dictée par les conditions d'accord de phase.

La polarisation d'ordre 3 est une quantité proportionnelle au produit des champs incidents. Par conséquent, la direction du signal d'écho de photons généré est dictée par les conditions d'accord de phase entre les vecteurs des ondes incidentes de façon à ce que le principe de conservation de la quantité de mouvement soit respecté : $\sum \vec{k} = \vec{0}$. Remarquons que l'on peut considérer les ondes dites $+\vec{k}$ et les ondes dites $-\vec{k}$. Parmi toutes les combinaisons possibles, notre expérience a été construite pour mesurer le signal émis dans la direction :

$$\vec{k}_s = \vec{k}_2 + \vec{k}_3 - \vec{k}_1 \quad (2.17)$$

3. Complexes conjugués. Les champs E_i sont des ondes planes

L'ordre d'arrivée des impulsions sur l'échantillon a également son importance. Nous appellerons les chemins *rephasants* les chemins issus de l'arrivée successive des impulsions $-\vec{k}_1$, \vec{k}_2 et \vec{k}_3 et les chemins *non rephasants* ceux issus de la séquence \vec{k}_2 , $-\vec{k}_1$ et \vec{k}_3 . Le retard balayé pour enregistrer un signal d'écho de photons stimulé est le temps τ , entre l'impulsion $-\vec{k}_1$ et l'impulsion \vec{k}_2 (l'impulsion \vec{k}_3 arrive toujours en dernier sur l'échantillon). Pour enregistrer en une seule acquisition les chemins rephasants et non rephasants, il faut que ce retard τ change de signe au cours de l'acquisition. Les chemins rephasants correspondent ainsi à des valeurs de τ positives et les chemins non rephasants à des valeurs négatives. Nous introduisons également le temps T qui est défini comme le temps entre les impulsions \vec{k}_2 et \vec{k}_3 pour les chemins rephasants et le temps entre les impulsions $-\vec{k}_1$ et \vec{k}_3 pour les chemins non rephasants.

L'utilisation des diagrammes de Feynman a été introduite pour expliciter l'interaction d'une séquence de plusieurs impulsions avec une transition quantique [64]. Le raisonnement est constitué de deux parties. La première consiste à déterminer quels sont les "chemins" possibles, c'est à dire les termes dans l'expression de la polarisation non-linéaire qui respectent les conditions d'accord de phase et qui ne sont pas éliminés par l'approximation du champ tournant (RWA : *Rotating Wave Approximation* : les termes oscillant rapidement sont négligés). Ensuite, on construit les éléments de la matrice densité à chaque étape pour les différents chemins. Le point de départ est le terme de l'opérateur densité correspondant à l'état fondamental : $|0\rangle\langle 0|$. L'onde $+\vec{k}$ agit sur le ket pour monter en énergie (absorption) ou sur le bra pour descendre en énergie (émission stimulée). L'onde $-\vec{k}$ agit sur le bra pour monter en énergie ou sur le ket pour descendre en énergie.

Dans le cas d'une séquence de trois impulsions répondant aux conditions d'accord de phase données par l'expression 2.17, les chemins donnant l'évolution de la matrice densité sont les suivants :

$$\begin{aligned}
 &|0\rangle\langle 0| \rightarrow |1\rangle\langle 0| \rightarrow |0\rangle\langle 0| \rightarrow |1\rangle\langle 0| \quad (1) & |0\rangle\langle 0| \rightarrow |0\rangle\langle 1| \rightarrow |0\rangle\langle 0| \rightarrow |1\rangle\langle 0| \quad (3) \\
 &|0\rangle\langle 0| \rightarrow |1\rangle\langle 0| \rightarrow |1\rangle\langle 1| \rightarrow |1\rangle\langle 0| \quad (2) & |0\rangle\langle 0| \rightarrow |0\rangle\langle 1| \rightarrow |1\rangle\langle 1| \rightarrow |1\rangle\langle 0| \quad (4) \\
 &\text{pour les chemins non rephasants } (\tau < 0) & \text{pour les chemins rephasants } (\tau > 0)
 \end{aligned}$$

Il est d'usage de représenter ces chemins par des doubles diagrammes de Feynman (voir la figure 2.2).

2.2. SIGNAL D'ÉCHO DE PHOTONS POUR UN SYSTÈME À DEUX NIVEAUX

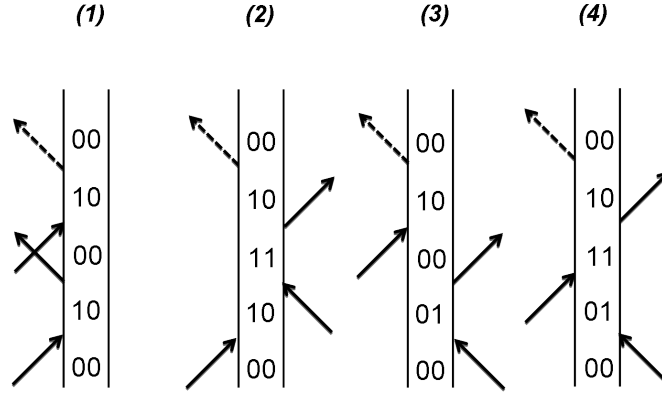


FIGURE 2.2 – **Représentation des quatre chemins par les doubles diagrammes de Feynman.** - Les flèches en traits pleins entrant ou sortant symbolisent l'interaction de la molécule avec une impulsion laser. Les flèches en pointillé correspondent à l'émission de la réponse non-linéaire.

Quelles sont alors les règles donnant l'expression de la cohérence suite à l'interaction avec une impulsion laser ? Le terme de cohérence résulte de deux contributions : une due à l'interaction entre le champ électrique et le système à deux niveaux et une correspondant à l'évolution intrinsèque du système en absence de champ (relaxation des populations et déphasage). La première contribution obéit aux règles suivantes :

$$\begin{aligned}
 & -\frac{i}{\hbar} |\mu| E_i(t) e^{i(\vec{k}_i \vec{r} - \omega_{las} t)} \text{ pour une flèche rentrant agissant sur le ket} \\
 & -\frac{i}{\hbar} |\mu| E_i^*(t) e^{-i(\vec{k}_i \vec{r} - \omega_{las} t)} \text{ pour une flèche sortant agissant sur le ket} \\
 & +\frac{i}{\hbar} |\mu| E_i^*(t) e^{-i(\vec{k}_i \vec{r} - \omega_{las} t)} \text{ pour une flèche rentrant agissant sur le bra} \\
 & +\frac{i}{\hbar} |\mu| E_i(t) e^{i(\vec{k}_i \vec{r} - \omega_{las} t)} \text{ pour une flèche sortant agissant sur le bra}
 \end{aligned}$$

L'évolution libre du système entre deux temps t_i et t_j conduit aux facteurs :

$$\begin{aligned}
 & e^{(i\omega_0 - \frac{1}{T_2})(t_j - t_i)} \text{ pour les cohérences } \rho_{01} \\
 & e^{-(i\omega_0 + \frac{1}{T_2})(t_j - t_i)} \text{ pour les cohérences } \rho_{10} \\
 & e^{-(\frac{1}{T_1})(t_j - t_i)} \text{ pour les populations } \rho_{11} \\
 & e^{-(\frac{1}{T_g})(t_j - t_i)} \text{ pour les populations } \rho_{00}
 \end{aligned}$$

NB : Nous distinguons ici T_1 , le temps de relaxation de l'état excité et T_g , le temps de repopulation de l'état fondamental. Si la transition est parfaitement isolée, comme dans le cas d'un unique système à deux niveaux, on a $T_1 = T_g$. Sinon, $T_1 \leq T_g$.

Le produit de tous les facteurs conduit à l'expression de la cohérence à l'ordre 3 pour un chemin donné. Si plusieurs chemins mènent à la même cohérence, il faut faire la somme des différentes contributions. Dans le cas où les trois impulsions sont bien séparées temporellement (cas d'un écho de photons stimulé où les temps τ et T sont non nuls), la première impulsion crée une cohérence du premier ordre $\rho_{01}^{(1)}$ (pour un chemin rephasant ; $\rho_{10}^{(1)}$ pour un chemin non rephasant) entre les deux niveaux. Dorénavant, nous considérerons que les termes de cohérences correspondent à un écart par rapport à la situation d'équilibre ; avant l'interaction avec les impulsions, seul le terme $\rho_{00}^{(0)}$ est non nul. La deuxième impulsion crée un réseau de populations formé par les termes diagonaux de l'opérateur densité à l'ordre 2 $\rho_{11}^{(2)}$ et $\rho_{00}^{(2)}$. La troisième impulsion vient se diffracter sur ce réseau de population pour créer à nouveau un état de cohérence (d'ordre 3) : $\rho_{10}^{(1)}$.⁴ Nous ne détaillerons pas le calcul (qui peut être trouvé dans la thèse de doctorat de Arnaud Cuisset [66], par exemple). Finalement, la cohérence au troisième ordre issue de l'interaction de trois impulsions s'écrit :

$$\rho_{10}^{(3)}(t, \tau, T) = \left(\frac{i|\mu|}{\hbar} \right)^3 |E|^2 E \left(e^{-\frac{T}{T_1}} + e^{-\frac{T}{T_2}} \right) e^{-\frac{t+|\tau|}{T_2}} e^{-i\omega_0(t-\tau)} e^{-i(\omega_{las}\tau - \vec{k}_s \vec{r})} \quad (2.18)$$

Remarque :

Les chemins (1) et (3) sont généralement associés au phénomène de "blanchiment" (bleach) car leur contribution à la réponse non-linéaire n'existe que le temps pendant lequel l'état fondamental n'est pas encore repeuplé. Les chemins (2) et (4) sont associés au phénomène d'émission stimulée.

2.2.2 Le phénomène d'écho de photons

A partir de l'expression de la cohérence d'ordre 3 (2.18), on en déduit la polarisation du troisième ordre issue de cette cohérence. Tout comme pour la polarisation linéaire (expression 2.6), il faut prendre en compte la dispersion des fréquences du système par la distribution inhomogène [67]. La différence ici est que la polarisation d'ordre 3 dépend non seulement du temps t mais également des temps τ et T qui résultent de l'arrivée

4. Cette approche du phénomène d'écho de photons par la diffraction d'une impulsion sur un réseau transitoire créé par les deux premières est issue des travaux de Wiersma et. al [65]

2.2. SIGNAL D'ÉCHO DE PHOTONS POUR UN SYSTÈME À DEUX NIVEAUX

successive des impulsions sur l'échantillon.

$$P^{(3)}(t, \tau, T) = N |\mu| \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \rho_{10}^{(3)} g(\omega) \quad (2.19)$$

Et donc, en insérant l'expression de la cohérence 2.18 :

$$P^{(3)}(t, \tau, T) = N |\mu|^4 \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 |E|^2 E \left(e^{-\frac{T}{T_1}} + e^{-\frac{T}{T_g}} \right) e^{-\frac{t+|\tau|}{T_2}} e^{-i(\omega_{las}\tau - \vec{k}_s \cdot \vec{r})} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega(t-\tau)} g(\omega) \quad (2.20)$$

L'expression 2.20 fait apparaître une intégrale qui va s'avérer être d'une grande importance. Comme nous l'avons remarqué dans la section 2.1, elle est égale à la transformée de Fourier de $g(\omega)$ prise en $t - \tau$. Cette fonction, a priori complexe sera notée $G(t - \tau)$. On introduit la fonction paire et réelle $\chi(t)$ telle que $\chi(t) = G(t)e^{-i\omega_0 t}$. L'expression 2.20 devient donc :

$$P^{(3)}(t, \tau, T) \propto \chi(t - \tau) e^{-\frac{t+|\tau|}{T_2}} e^{-i\omega_0(t-\tau)} \left(e^{-\frac{T}{T_1}} + e^{-\frac{T}{T_g}} \right) \quad (2.21)$$

La mesure du signal détecté est quadratique. Elle provient de l'intégrale sur le temps du module au carré de la polarisation :

$$S(\tau, T) = \int_0^{\infty} dt |P^{(3)}(t, \tau, T)|^2 = A(T) e^{-\frac{2|\tau|}{T_2}} \int_0^{\infty} dt |\chi(t - \tau)|^2 e^{-\frac{2t}{T_2}} \quad (2.22)$$

A est une constante de τ (mais qui dépend de T) qui s'écrit :

$$A(T) = N^2 |\mu|^8 \left(\frac{1}{\hbar}\right)^6 |E|^6 \left(e^{-\frac{T}{T_1}} + e^{-\frac{T}{T_g}} \right)^2 \quad (2.23)$$

Cette constante montre que le signal d'écho de photons $S(\tau, T)$ est proportionnel au carré du nombre de molécules piégées (et donc au carré de la concentration), à la puissance 8 du moment dipolaire de transition et à la puissance 6 du champ électrique (et donc au cube de l'intensité laser). Enfin, le dernier terme précise la dépendance en T . La mesure du temps de relaxation des populations se fait donc en fixant τ (généralement à 0) et en faisant varier le retard T entre la deuxième et la troisième impulsion.

Nous nous intéressons à présent à l'acquisition de signaux d'échos de photons $S(\tau)$ stimulés, c'est à dire résultant de la diffraction de la troisième impulsion \vec{k}_3 sur le réseau de populations créé par les deux premières. Nous sommes à présent en mesure de calculer l'expression du signal d'écho de photons. Là encore, plusieurs situations sont à considérer. Selon la nature de l'élargissement spectral, la distribution inhomogène s'exprime

2.2. SIGNAL D'ÉCHO DE PHOTONS POUR UN SYSTÈME À DEUX NIVEAUX

différemment. Nous allons considérer trois cas : un élargissement très inhomogène, très homogène et raisonnablement inhomogène.

Dans le cas où la distribution est très inhomogène, $g(\omega)$ est assimilé à une constante. Dans ce cas là, la fonction G devient une distribution de Dirac $G(t - \tau) = \delta(t - \tau)$. Cela signifie que l'intégrale est nulle en tous points sauf pour $t = \tau$, ce qui n'est réalisable que si τ est positif, c'est à dire pour les chemins rephasants. A l'arrivée de la troisième impulsion à $t = 0$, la polarisation tombe très rapidement à zéro à cause de la perte de cohérence entre les différents dipôles induite par la distribution inhomogène. Puis, à $t = \tau$, il y a une remise en phase de tous les dipôles créant ainsi le signal d'écho de photons ! On dit souvent que la troisième impulsion *renverse* le temps, si la première et la troisième impulsion ont une phase de signe opposé, ce qui est le cas pour τ positif. Ce phénomène de rephasage⁵ est illustré sur la figure 2.3. Dans le régime des τ négatifs, il n'y a pas de remise en phase possible des dipôles et le signal est nul. D'après l'expression 2.22, le signal d'écho de photons stimulé dans le cas d'un élargissement très inhomogène s'écrit alors :

$$S(\tau) = AH(\tau)e^{-4\frac{\tau}{T_2}} \quad (2.24)$$

Dans cette équation, $H(\tau)$ est la fonction échelon de Heaviside.

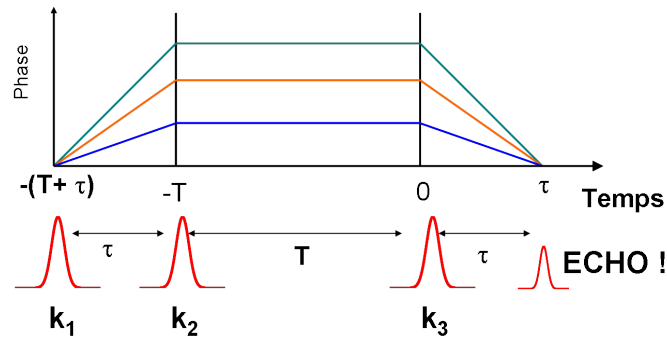


FIGURE 2.3 – **Illustration de la dispersion de la phase des différents dipôles puis de la remise en phase générant l'écho de photons.** - Durant le temps d'attente T , la phase est *imprimée* dans le système, elle n'évolue pas. Seules les populations peuvent relaxer.

Si l'élargissement spectral est au contraire très homogène, cela signifie qu'il n'y a pas de dispersion des fréquences d'absorption du système. Dans ce cas, la distribution inho-

5. Cet intuitif néologisme sera beaucoup utilisé dans la suite ; il correspond à la remise en phase des différents dipôles.

2.2. SIGNAL D'ÉCHO DE PHOTONS POUR UN SYSTÈME À DEUX NIVEAUX

mogène est assimilée à une distribution de Dirac : $g(\omega) = \delta(\omega_0)$ et donc sa transformée de Fourier G est une constante indépendante du temps. Quelles en sont alors les conséquences pour $S(\tau)$? Au vu de l'intégrale intervenant dans l'expression 2.20, il n'y a pas de rephasage possible ; ce qui ne signifie pas que le signal $S(\tau)$ devient nul ! En absence de distribution inhomogène, il ne peut y avoir à proprement parler d'écho, celui ci résultant de la remise en phase des différents dipôles du système. Lorsque l'élargissement est purement homogène, la réponse non-linéaire est instantanément générée à l'arrivée de la troisième impulsion. Dans la littérature, certains auteurs assimilent ce signal au FID (*Free Induction Decay*). D'autres (comme nous dans la suite de ce manuscrit), par abus de langage, l'appellent écho de photons. Selon la expression 2.22, ce signal d'écho de photons présente une symétrie entre les temps négatifs et positifs. Il s'écrit :

$$S(\tau) \propto e^{-2\frac{|\tau|}{T_2}} \quad (2.25)$$

On remarque que contrairement au cas d'un élargissement fortement inhomogène, la décroissance du signal n'est plus en $T_2/4$ mais en $T_2/2$.

Le cas le plus réaliste est celui d'un élargissement raisonnablement inhomogène. Nous l'avons déjà évoqué dans la section 2.1 avec l'expression 2.7. Dans ces cas là, le signal d'écho de photons s'écrit, d'après 2.22 :

$$S(\tau) = Ae^{-\frac{2|\tau|}{T_2}} \int_0^\infty dt e^{-\frac{2|t-\tau|}{T_i}} e^{-\frac{2t}{T_2}} \quad (2.26)$$

On considère ici une distribution inhomogène Lorentzienne. Pour ajuster ou simuler les résultats, on a souvent recours à un calcul numérique mais, pour en extraire la signification physique, nous en donnons ici l'expression analytique exacte en séparant les temps τ négatifs et positifs :

$$S(\tau < 0) \propto \frac{T_2 T_i}{T_2 + T_i} e^{-\frac{2|\tau|}{\tau_{abs}}} \quad (2.27)$$

$$S(\tau > 0) \propto e^{-\frac{4\tau}{T_2}} \left(\frac{T_2 T_i}{T_2 + T_i} + \frac{T_2 T_i}{T_2 - T_i} \right) - \frac{T_2 T_i}{T_2 - T_i} e^{-\frac{2\tau}{\tau_{abs}}} \quad (2.28)$$

Dans ces expressions, nous avons introduit le temps $\tau_{abs} = (\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_i})^{-1} = \frac{1}{\pi\gamma_{abs}}$. Il se rapporte à l'inverse de la largeur spectrale totale γ_{abs} . En effet, dans un modèle où les contributions homogènes et inhomogènes sont des Lorentziennes, la largeur spectrale

2.2. SIGNAL D'ÉCHO DE PHOTONS POUR UN SYSTÈME À DEUX NIVEAUX

totale s'écrit comme la somme des largeurs des deux contributions (le produit de convolution de deux Lorentziennes est une Lorentzienne de largeur égale à leur somme). Quelque soit la nature de l'élargissement spectral, on montre aisément que le signal d'écho pour τ négatif (montée du signal) est proportionnel au module au carré de la transformée de Fourier du spectre d'absorption : $S(\tau < 0) \propto |TF[S(\omega)]|^2$. Le signal pour τ positif (descente du signal) comporte deux composantes : une courte en $\tau_{abs}/2$ et une longue en $T_2/4$. Ce cas d'élargissement intermédiaire peut en réalité être généralisé et on retrouve les deux cas extrêmes traités précédemment :

- Dans le cas d'un élargissement fortement inhomogène, le temps T_i tend vers 0 et le temps τ_{abs} tend également vers 0. On retrouve alors la montée brutale modélisée par l'échelon de Heaviside dans l'expression 2.24 et la décroissance mono exponentielle dans les temps τ positifs.
- Si l'élargissement est purement homogène, T_i tend vers l'infini et donc $\tau_{abs}=T_2$. On retrouve ainsi le signal symétrique autour de 0 de l'expression 2.25. Cette symétrie signifie également que l'ensemble du signal est égal au module au carré de la TF du spectre d'absorption.

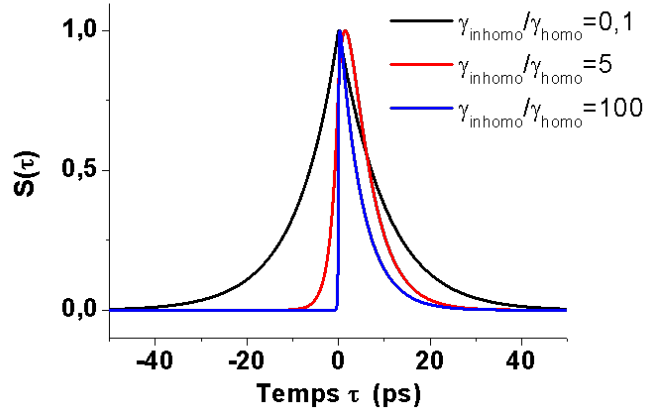


FIGURE 2.4 – **Simulation d'échos de photons stimulés pour un temps de déphasage $T_2=20$ ps ($\gamma_{homo}=0.5$ cm⁻¹) pour plusieurs cas d'élargissements.** - Un élargissement très homogène (en noir) donne un signal d'écho symétrique. Un élargissement fortement inhomogène donne un signal asymétrique (en bleu). Dans une situation intermédiaire (en rouge), le temps de montée est inversement proportionnel à la largeur spectrale totale.

Remarquons que les signaux correspondant aux cas extrêmes présentent un maximum de signal pour $\tau=0$ ps. Dans un cas intermédiaire, le temps τ_{max} tel que le signal soit maxi-

2.2. SIGNAL D'ÉCHO DE PHOTONS POUR UN SYSTÈME À DEUX NIVEAUX

mal est légèrement supérieur à zéro. On montre, en dérivant l'équation 2.28 qu'il existe une valeur du rapport $\frac{\gamma_{homo}}{\gamma_{inhomo}} = \frac{T_1}{T_2} = 0,25$ telle que τ_{max} soit maximale. Par exemple, pour $T_2 = 20$ ps, lorsque ce rapport est égal à $\approx 0,25$, le maximum du signal est décalé de 1,49 ps.

Remarque : raisonnement à partir du modèle de Kubo

Les résultats précédents peuvent être également obtenus à partir du modèle de Kubo. Pour les deux types de chemins que nous examinons dans notre expérience, on peut montrer que la polarisation non-linéaire d'ordre 3 s'écrit [63] :

$$P^{(3)}(t, \tau, T) \propto \mu_{01}^4 e^{-i\omega(t-\tau)} e^{-g(\tau)+g(T)-g(t)-g(\tau+T)-g(T+t)+g(\tau+T+t)} \text{ pour les chemins rephasants} \quad (2.29)$$

$$P^{(3)}(t, \tau, T) \propto \mu_{01}^4 e^{-i\omega(t-\tau)} e^{-g(-\tau)-g(T)-g(t)+g(-\tau+T)+g(T+t)-g(-\tau+T+t)} \text{ pour les chemins non rephasants} \quad (2.30)$$

En se plaçant dans la limite de Bloch (expression 2.15), on retrouve des expressions de la polarisation similaire à 2.21 où $\chi(t)$ est une Gaussienne.

Remarque sur les échos à deux impulsions

Dans la littérature, on rencontre souvent des expériences d'échos à deux impulsions. Il est en effet possible de générer un écho de photons à partir de deux impulsions dans la direction : $\vec{k}_s = 2\vec{k}_2 - \vec{k}_1$. Le faisceau \vec{k}_2 "agit deux fois", en quelque sorte ; l'écriture du réseau de population et sa lecture par la diffraction du dernier faisceau se font par la même impulsion. Autrement dit, en comparant directement avec notre configuration expérimentale, cela équivaldrait à rendre les faisceaux \vec{k}_2 et \vec{k}_3 colinéaires et à fixer T à 0. Par abus de langage, nous appelons dans nos expériences "échos à deux impulsions" les échos stimulés où le temps T est nul. Ces signaux présentent une décroissance similaire à celle des échos stimulés. En revanche, la montée du signal est nulle et est seulement due à la durée de l'impulsion femtoseconde (quelques centaines de femtosecondes). En effet, les valeurs de τ négatives correspondent à une séquence d'impulsion : $\vec{k}_2, \vec{k}_3, -\vec{k}_1$ et d'après la section 2.2.1, aucun chemin de Feynman ne peut conduire à une cohérence si on considère seulement deux niveaux. Nous verrons dans la section suivante que dans un modèle à 3 niveaux en E, certains chemins peuvent mener à une cohérence dans les temps négatifs.

Remarque sur la prise en compte de la durée non nulle des impulsions

Toute mesure de temps caractéristique ultrarapide peut s'interpréter comme un échantillonnage de ce temps. Typiquement, les temps de déphasage que nous avons mesurés s'étalent de 1 ps à une centaine de ps. Les impulsions infrarouges ont une durée temporelle de l'ordre de 200 fs. Quand la dynamique du système est très courte (quelques ps), on ne peut plus rigoureusement écrire les champs électriques comme des distributions δ de Dirac. Afin de prendre en compte la durée finie des impulsions, il faudrait rigoureusement faire le calcul en supposant une expression analytique de la forme temporelle des impulsions. Ce calcul est difficile aussi nous proposons une prise en compte *phénoménologique* de la durée non nulle des impulsions. L'idée est d'écrire l'expression analytique du signal d'écho de photons calculée à partir de champs électriques δ et de convoluer cette expression par une fonction rendant compte de la durée non nulle des impulsions. Afin de modéliser la forme temporelle de l'impulsion, on utilise généralement un modèle simple de fonction Gaussienne de largeur temporelle σ . L'expression du signal d'écho *corrigé* est alors :

$$S(\tau) = S(\tau) \otimes f_{gauss} = \int_{-\infty}^{\infty} dt S(\tau) e^{-\frac{(\tau-t)^2}{\sigma^2}} \quad (2.31)$$

2.2.3 Mesures du temps de relaxation des populations

La mesure du temps de relaxation des populations s'effectue en faisant varier le temps T à τ fixé. Généralement, afin d'avoir le maximum de signal, on fixe ce temps τ à 0. Les séquences d'impulsions pour les valeurs de T négatives sont $\vec{k}_3, -\vec{k}_1/\vec{k}_2$ (en même temps) et $\vec{k}_3, \vec{k}_2/-\vec{k}_1$. Dans un système à deux niveaux, les chemins de Feynman correspondant à la première séquence sont les chemins 1 et 2 de la figure 2.2. Quant à la deuxième séquence, elle ne peut pas mener à une réponse non-linéaire si on ne considère que deux niveaux. Il existe donc un signal pour les valeurs négatives de T dont l'expression est identique à l'équation 2.22, en échangeant τ et T et en mettant $\tau=0$. La "montée" des signaux $S(T)$ est donc liée à la largeur spectrale totale γ_{abs} (voir l'expression 2.27). Les séquences d'impulsions correspondant aux valeurs positives de T sont $-\vec{k}_1/\vec{k}_2, \vec{k}_3$ et $\vec{k}_2/-\vec{k}_1, \vec{k}_3$. Les chemins de Feynman mènent à un signal identique à l'expression 2.23. La décroissance $S(T > 0)$ est guidée par les exponentielles en T_1 et T_g .

2.3 Réponse non-linéaire pour un système à plusieurs niveaux

Le développement précédent se réduisait au cas simple d'un unique système à deux niveaux. Bien qu'on ne le rencontre que très rarement, j'ai tenu à bien le développer d'une part car la construction des modèles à plusieurs niveaux découle du modèle à deux niveaux et d'autre part parce que souvent, la prise en compte de plusieurs niveaux n'apporte qu'une fine correction au modèle construit à partir d'un système à deux niveaux.

2.3.1 Système en E

2.3.1.1 Hypothèses et modèle analytique

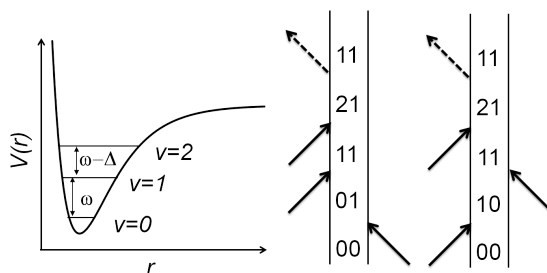


FIGURE 2.5 – **Représentation des niveaux d'énergie vibrationnels dans un potentiel électronique anharmonique.** - L'écart entre les niveaux d'énergie n'est pas constant ; Δ est le décalage anharmonique entre les deux premiers niveaux vibrationnels. A droite, représentation diagrammatique des chemins de Feynman faisant intervenir le deuxième niveau vibrationnel excité.

Dans un système en E, on considère l'excitation du deuxième niveau vibrationnel (dénommé "2"). Des oscillations peuvent apparaître si les fréquences de transition ω_{10} et ω_{21} sont différentes. C'est le cas si le potentiel électronique est anharmonique (comme représenté sur la figure 2.5). On écrit alors $\omega_{21} = \omega_{10} - \Delta$, où Δ est le décalage anharmonique entre les deux transitions. Pour nos molécules, ce décalage est de l'ordre de 15 cm^{-1} . Les premières expériences d'échos de photons infrarouges utilisaient le faisceau picoseconde d'un laser à électrons libres. La largeur spectrale de ces lasers dépassait difficilement la vingtaine de cm^{-1} . L'excitation du deuxième niveau vibrationnel n'était donc pas systématique. Certains travaux [30],[68] dans lesquels la largeur spectrale du laser était poussée à sa limite ont pu rendre compte de ces battements quantiques. Notre laser

2.3. RÉPONSE NON-LINÉAIRE POUR UN SYSTÈME À PLUSIEURS NIVEAUX

femtoseconde infrarouge a en revanche une largeur spectrale d'environ 150 cm^{-1} . L'excitation du deuxième niveau vibrationnel est donc ici systématique. Si on raisonne dans le domaine temporel, ces oscillations de période $2\pi/\Delta=2,5 \text{ ps}$ ne peuvent être résolues que si la durée des impulsions est inférieure à cette valeur. L'introduction d'une deuxième transition peut mener à une évolution bi-dynamique du système si les temps de déphasage $T_{2(01)}$ et $T_{2(12)}$ sont différents. Tokmakoff et.al [68] ont montré que pour la molécule de $\text{W}(\text{CO})_6$ en solution à température ambiante, le temps de déphasage pur T_2^* était le même pour les deux transitions. En revanche, dans le cas de l'hypothèse harmonique, les temps de relaxation des populations sont différents : $T_{1(01)}=2T_{1(12)}$ ⁶. Les chemins qui mènent à la polarisation macroscopique pour un tel système en E sont les suivants :

$$\begin{array}{ll}
 |0\rangle\langle 0| \rightarrow |1\rangle\langle 0| \rightarrow |0\rangle\langle 0| \rightarrow |1\rangle\langle 0| & |0\rangle\langle 0| \rightarrow |0\rangle\langle 1| \rightarrow |0\rangle\langle 0| \rightarrow |1\rangle\langle 0| \\
 |0\rangle\langle 0| \rightarrow |1\rangle\langle 0| \rightarrow |1\rangle\langle 1| \rightarrow |1\rangle\langle 0| & |0\rangle\langle 0| \rightarrow |0\rangle\langle 1| \rightarrow |1\rangle\langle 1| \rightarrow |1\rangle\langle 0| \\
 |0\rangle\langle 0| \rightarrow |1\rangle\langle 0| \rightarrow |1\rangle\langle 1| \rightarrow |2\rangle\langle 1| & |0\rangle\langle 0| \rightarrow |0\rangle\langle 1| \rightarrow |1\rangle\langle 1| \rightarrow |2\rangle\langle 1|
 \end{array}$$

pour les chemins non rephasants ($\tau < 0$) pour les chemins rephasants ($\tau > 0$)

En comparaison avec la réponse d'un système à deux niveaux, la réponse non-linéaire va comporter deux termes de cohérence. La cohérence $\rho_{10}^{(3)}(t, \tau, T)$ est identique à celle du système à deux niveaux (expression 2.18) et la cohérence $\rho_{21}^{(3)}(t, \tau, T)$ s'écrit :

$$\rho_{21}^{(3)}(t, \tau, T) = -\left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 |\mu_{01}|^2 |\mu_{12}| |E_{01}|^2 E_{12} e^{-\frac{T}{T_1}} e^{-\frac{t+|\tau|}{T_2}} e^{-i\omega_{21}t} e^{i\omega_{10}\tau} e^{-i(\omega_{las}\tau - \vec{k}_s \cdot \vec{r})} \quad (2.32)$$

Les diagrammes de Feynman rephasants et non rephasants correspondant sont représentés sur la figure 2.5.

De ces expressions, plusieurs remarques s'imposent :

- Les moments dipolaires de transition sont a priori différents. On introduit β , rapport des moments dipolaires des deux transitions : $\beta = \left| \frac{\mu_{12}}{\mu_{01}} \right|$. Dans la théorie de l'oscillateur harmonique, ce rapport est égal à $\sqrt{2}$. Nous faisons l'hypothèse que malgré l'anharmonicité du potentiel, la valeur de ce rapport n'est pas modifiée.
- Les champs électriques pour les deux fréquences de transition sont a priori différents. Dans la suite, nous les supposons égaux dans la mesure où la différence $\Delta = \omega_{10} - \omega_{21}$ est petite devant la largeur spectrale du laser.

6. On peut montrer dans le cadre de la théorie de l'oscillateur harmonique que $T_{1(v)}=2T_{1(v+1)}$. Ce résultat a été confirmé expérimentalement pour $\text{W}(\text{CO})_6$ en solution [20].

2.3. RÉPONSE NON-LINÉAIRE POUR UN SYSTÈME À PLUSIEURS NIVEAUX

- La construction de ρ_{21} à partir des diagrammes de Feynman fait apparaître un signe négatif.
- Deux chemins mènent à la cohérence ρ_{10} alors qu'un seul mène à ρ_{21} . Les poids relatifs entre les deux contributions sont donc différents. ρ_{10} est proportionnel à $(e^{-\frac{T}{T_1}} + e^{-\frac{T}{T_g}})$ alors que ρ_{21} n'est pondéré que par $e^{-\frac{T}{T_1}}$.

Pour établir la polarisation macroscopique résultant de ces deux cohérences, il faut prendre en compte la distribution inhomogène des fréquences pour les deux transitions. Rigoureusement, $P^{(3)}(t, \tau, T)$ s'écrit :

$$P^{(3)}(t, \tau, T) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_{10} d\omega_{21} g_1(\omega_{10}) g_2(\omega_{21}) (\mu_{01} \rho_{10}^{(3)}(t, \tau, T) + \mu_{12} \rho_{21}^{(3)}(t, \tau, T)) \quad (2.33)$$

Il faut rester très prudent sur cette expression car les distributions inhomogènes $g_1(\omega_{10})$ et $g_2(\omega_{21})$ ne sont pas indépendantes. Il a été proposé par Ge et al. [69] une expression directe de la polarisation dans un système en E à partir du modèle de Kubo dans la limite de Bloch. Les auteurs introduisent un coefficient de corrélation f entre les vibrations 01 et 21 ainsi qu'une largeur inhomogène σ_{Δ} du décalage anharmonique. Dans ce modèle, la contribution inhomogène est de forme Gaussienne car le modèle de Kubo dans la limite de Bloch fait apparaître une Gaussienne dans la limite statique (inhomogène). Soit σ_i la largeur spectrale de la distribution inhomogène.

$$P^{(3)}(t, \tau, T) \propto e^{-\frac{t+|\tau|}{T_2}} e^{-i\omega_{10}(t-\tau)} \left[(e^{-\frac{T}{T_1}} + e^{-\frac{T}{T_g}}) e^{-\sigma_i^2(t-\tau)^2} - \beta^2 e^{-\frac{T}{T_1}} e^{-\sigma_i^2(t-\tau)^2} e^{-2f\sigma_i\sigma_{\Delta}t(t-\tau)} e^{-\sigma_{\Delta}^2 t^2} e^{i\Delta t} \right] \quad (2.34)$$

Les échos de photons étant une mesure dans le domaine temporel, réécrivons cette expression en introduisant $\tau_{corr} = \frac{1}{\sigma_{\Delta}}$, le temps de corrélation entre les deux vibrations et T_i , le temps égal à l'inverse de la largeur inhomogène.

$$P^{(3)}(t, \tau, T) \propto e^{-\frac{t+|\tau|}{T_2}} e^{-i\omega_{10}(t-\tau)} \left[(e^{-\frac{T}{T_1}} + e^{-\frac{T}{T_g}}) e^{-\frac{|t-\tau|^2}{T_i^2}} - \beta^2 e^{-\frac{T}{T_1}} e^{-\frac{|t-\tau|^2}{T_i^2}} e^{-\frac{2ft(t-\tau)}{T_i\tau_{corr}}} e^{-\frac{t^2}{\tau_{corr}^2}} e^{i\Delta t} \right] \quad (2.35)$$

Nos raies spectrales s'ajustent beaucoup mieux par des Lorentziennes que par des Gaussiennes. Nous proposons alors une expression de la polarisation d'ordre 3 pour un

2.3. RÉPONSE NON-LINÉAIRE POUR UN SYSTÈME À PLUSIEURS NIVEAUX

élargissement Lorentzien. Nous l'écrivons directement en fonction des paramètres dans le domaine temporel ⁷. Cette expression a été construite par analogie avec l'expression 2.35 :

$$P^{(3)}(t, \tau, T) = e^{-\frac{t+|\tau|}{T_2}} e^{-i\omega_{10}(t-\tau)} \left[\left(e^{-\frac{T}{T_1}} + e^{-\frac{T}{T_g}} \right) e^{-\frac{|t-\tau|}{T_i}} - \beta^2 e^{-\frac{T}{T_1}} e^{-\left(\left| \frac{t-\tau}{T_i} - \frac{ft}{\tau_{corr}} \right| + \left| \frac{t}{\tau_{corr}} - \frac{f(t-\tau)}{T_i} \right| \right) \frac{1}{1+|f|}} e^{i\Delta t} \right] \quad (2.36)$$

Dans les deux modèles, le coefficient de corrélation f peut prendre des valeurs entre -1 et 1 ; nous n'avons pas observé d'influence majeure de ce paramètre sur les échelles de temps de nos mesures. Une discussion sur l'influence de f peut être trouvée dans la référence [69]. Selon les valeurs de τ_{corr} , il y a plusieurs cas. Si ce temps de corrélation est infini (i.e σ_Δ est nul), les deux vibrations sont fortement corrélées et le facteur devant le terme oscillant est alors constant en fonction des temps t et τ . Cela signifie que l'écart Δ entre les deux fréquences est constant quelles que soient les valeurs de ω_{10} et ω_{21} dans leur distribution inhomogène respective. Au contraire, si ce temps est très court, les oscillations sont fortement amorties jusqu'à disparaître si τ_{corr} tend vers 0. Je voudrais remarquer l'importance de l'anharmonicité du potentiel. Si le potentiel était parfaitement harmonique, le décalage Δ serait nul et $\beta = \sqrt{2}$. Si $T=0$ et τ_{corr} est infini, la polarisation macroscopique non-linéaire d'ordre 3 serait nulle (remarque valable pour les expressions 2.34 et 2.36).

2.3.1.2 Conditions pour observer les battements quantiques

Cette polarisation macroscopique a de nombreux points communs avec celle établie pour un système à deux niveaux 2.21. L'analyse de la forme (symétrique, asymétrique) du signal en fonction de la nature de l'élargissement est toujours valable. En revanche, la nature homogène ou inhomogène de l'élargissement peut avoir une influence sur le terme de battement quantique $e^{i\Delta t}$.

Si l'élargissement est purement homogène, nous avons vu que la transformée de Fourier de la distribution inhomogène était une constante. L'intégration sur le temps du module au carré de la polarisation (expression 2.22) qui donne l'expression du signal d'écho *élimine* le terme d'oscillation. On ne peut donc pas observer de battements quantiques dus

⁷. Rappelons que dans le cas d'un élargissement Lorentzien, le temps T_i est lié à la largeur spectrale par la relation : $T_i = \frac{1}{\pi\sigma_i}$

2.3. RÉPONSE NON-LINÉAIRE POUR UN SYSTÈME À PLUSIEURS NIVEAUX

à l'excitation du deuxième niveau vibrationnel si l'élargissement spectral est purement homogène⁸ ! La dépendance en τ du signal d'écho est identique à celle d'un système à deux niveaux (2.25).

La nature inhomogène de l'élargissement spectral est une condition nécessaire mais pas suffisante pour observer les battements quantiques dus à l'anharmonicité. Il faut également que l'élargissement spectral total ne soit pas trop faible devant la valeur du décalage anharmonique. De plus, l'intensité des oscillations dépend fortement de la forme choisie pour la distribution inhomogène. Nous avons simulé des signaux d'échos de photons stimulés ($T=30$ ps pour $T_1=250$ ps et $T_g=2$ ns) pour une distribution inhomogène Gaussienne ou Lorentzienne pour trois largeurs spectrales totales. Dans ces simulations, le décalage anharmonique est égal à 15 cm^{-1} , le temps $T_2=20$ ps ($\gamma_{\text{homo}}=0,5 \text{ cm}^{-1}$), $\tau_{\text{corr}}=3$ ns ($\gg T_2$) et $f=0$. Pour comparer les deux types d'élargissements, nous supposons que la largeur spectrale totale (à mi-hauteur) est identique. Si la distribution inhomogène est Lorentzienne, la largeur inhomogène est simplement égale à : $\sigma_i = \gamma_{\text{abs}} - \gamma_{\text{homo}}$. Si elle est Gaussienne, le profil spectral est un profil de Voigt ; on peut approximer la largeur inhomogène connaissant les largeurs totales et homogènes par l'expression : $\sigma_i = \sqrt{(\gamma_{\text{abs}} - 0,53\gamma_{\text{homo}})^2 - 0,22\gamma_{\text{homo}}^2}$ [71].

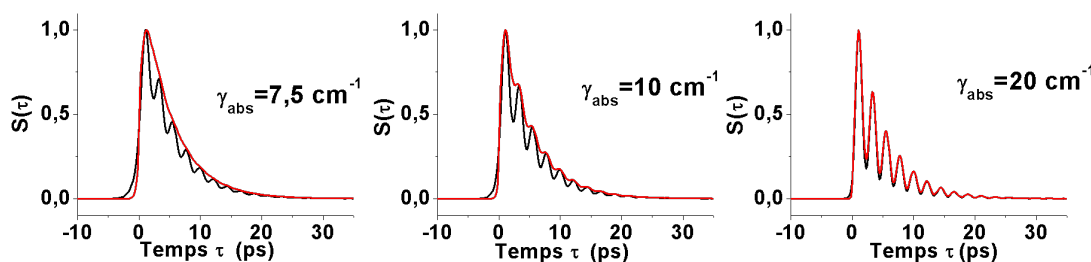


FIGURE 2.6 – **Simulation d'échos de photons stimulés pour trois valeurs de l'élargissement spectral.** - En rouge, l'élargissement inhomogène est Gaussien. En noir, l'élargissement inhomogène est Lorentzien. Voir texte pour les paramètres de la simulation.

Cette simulation illustre la sensibilité de l'intensité des battements quantiques avec l'élargissement spectral. On remarque d'une part que le contraste des battements quantiques est plus important lorsque la distribution inhomogène est Lorentzienne. Il est d'au-

8. Ce résultat immédiat est pourtant en contradiction avec l'article de Wells et al. [70] qui présente des échos de photons avec de fortes oscillations attribuées à des battements quantiques dus à l'anharmonicité dans le cas d'un élargissement homogène ! Il semblerait qu'ils se soient trompés dans leur calcul et que l'élargissement spectral soit en réalité fortement inhomogène.

tant plus grand que la largeur spectrale totale est grande. Pour $\gamma_{abs}=7,5 \text{ cm}^{-1}$, les battements ne sont visibles que pour un élargissement Lorentzien. En dessous de $\gamma_{abs}=4 \text{ cm}^{-1}$, ils ne sont plus visibles du tout. Comme remarqué par Merchant et al. [72], la condition pour observer de tels battements quantiques se résume à la nécessité d'un *recouvrement spectral* des bandes 01 et 12. Le recouvrement est d'autant plus important que la largeur spectrale des bandes est grande et pour une même largeur spectrale (à mi hauteur), l'étalement d'une raie Lorentzienne est plus grand que pour une raie Gaussienne (une Lorentzienne présente des *ailles*, ce qui améliore le recouvrement spectral).

Remarque :

Comme nous l'avons déjà souligné, les poids relatifs entre les deux cohérences intervenant dans la réponse sont différents. D'après l'expression 2.34, l'observation de battements quantiques est impossible si le temps T est fixé à une valeur grande devant T_1 .

2.3.2 Interférences de polarisations

Les interférences de polarisations apparaissent lorsque plusieurs espèces différentes sont présentes dans le système. Bien évidemment, leurs fréquences d'absorption doivent être suffisamment proches pour être excitées simultanément par une impulsion laser. Considérons N espèces représentées par n systèmes à deux niveaux. La polarisation macroscopique totale est égale à la somme des polarisations macroscopiques émises par les différentes espèces.

$$P^{(3)}(t, \tau, T) = \sum_{i=1}^n P_i^{(3)}(t, \tau, T) \quad (2.37)$$

Pour chaque espèce " i ", on définit un nombre de molécules N_i tel que $\sum_i N_i = N_{tot}$, le nombre total de molécules dans le système. Les temps de déphasage et de relaxation des populations, les moments dipolaires et les distributions inhomogènes sont a priori différents. Le cas le plus souvent rencontré est la coexistence de deux familles de molécules. Par exemple, il peut y avoir deux isotopes absorbant à des fréquences très proches [51]. Dans les expériences de $W(CO)_6$ en matrice, nous verrons que la molécule est susceptible d'être piégée dans deux familles de sites cristallins et que sa fréquence d'absorption est différente selon la famille de sites. Examinons donc de plus près le cas d'interférences de polarisations modélisées par l'excitation de deux systèmes à deux (plus un) niveaux. Il faut en effet considérer le deuxième niveau vibrationnel. Soient donc deux espèces (nom-

2.3. RÉPONSE NON-LINÉAIRE POUR UN SYSTÈME À PLUSIEURS NIVEAUX

mées "1" et "2") chacune représentée par un système en E. Leurs fréquences d'absorption sont notées ω_{0i} pour $i=1,2$. On introduit $\delta = \omega_{02} - \omega_{01}$. Le décalage anharmonique Δ est supposé être le même pour les deux espèces. Le diagramme d'énergie correspondant à cette situation est représenté sur la figure 2.7.

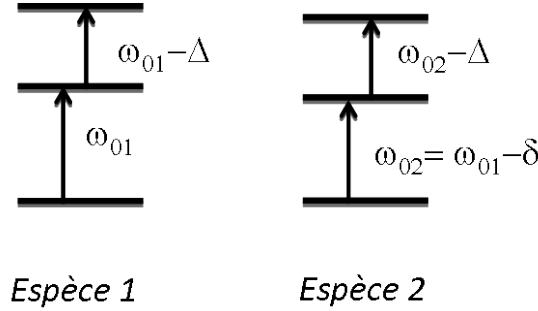


FIGURE 2.7 – **Diagramme d'énergie correspondant à l'excitation de deux espèces.** - Chaque espèce est représentée par un système en E.

Afin d'obtenir une expression simple du signal d'écho de photons correspondant à un tel système, nous faisons les hypothèses suivantes. On considère que pour les deux espèces, $T_1, T_g \gg T$, $T_{2(1)} = T_{2(2)}$, $\tau_{corr} \gg T_2$ et $f=1$ (forte corrélation), $N_1 = N_2$ et $\mu_1 = \mu_2$. De plus, on considère que les distributions inhomogènes $\chi(t)$ des deux espèces ont la même expression. Nous avons choisi une forme Lorentzienne pour ces simulations. En combinant les expressions 2.37 et 2.36, la polarisation d'ordre 3 s'écrit :

$$P^{(3)}(t, \tau, T) \propto \chi(t - \tau) e^{-\frac{t+\tau}{T_2}} e^{-i\omega_{10}(t-\tau)} (1 - e^{i\Delta t}) (1 + e^{i\delta(t-\tau)}) \quad (2.38)$$

Cette expression contient deux termes susceptibles d'entraîner des oscillations dans la réponse non-linéaire. Nous avons montré que les battements quantiques dus à l'anharmonicité n'étaient pas observables si la largeur spectrale était trop faible devant le décalage anharmonique. Quelles sont alors les conditions pour observer les oscillations en δ causées par la différence de fréquences d'absorption des deux espèces ? Si on considère le cas limite d'un élargissement fortement inhomogène, la fonction $\chi(t)$ devient une fonction de Dirac et l'intégration sur le temps de la polarisation qui donne le signal d'écho (expression 2.22) fait alors "disparaître" les oscillations en δ . On ne peut donc pas observer d'interférences de polarisation si l'élargissement est fortement inhomogène. Les oscillations en δ ne sont visibles que si la contribution inhomogène n'est pas trop importante. La figure

2.8 illustre ce phénomène. Nous avons choisi deux bandes espacées spectralement de 10 cm^{-1} . Nous représentons le signal d'écho pour trois valeurs de l'élargissement inhomogène.

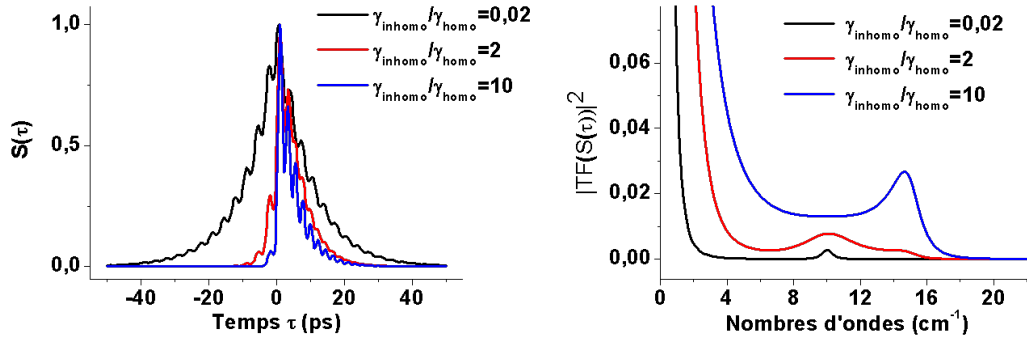


FIGURE 2.8 – Simulation d'échos de photons stimulés pour trois valeurs de l'élargissement inhomogène. - Les paramètres de la simulation sont : $T_2=20 \text{ ps}$ ($\gamma_{\text{homo}}=0,5 \text{ cm}^{-1}$), $\Delta=15 \text{ cm}^{-1}$, $\delta=10 \text{ cm}^{-1}$, $T=30 \text{ ps}$, $T_1=250 \text{ ps}$, $T_g=2 \text{ ns}$, $\tau_{\text{corr}}=3 \text{ ns}$. A droite, module au carré de la transformée de Fourier du signal. A mesure que le rapport $\gamma_{\text{inhomo}}/\gamma_{\text{homo}}$ augmente, le pic à $\delta=10 \text{ cm}^{-1}$ disparaît et *laisse la place* à celui à $\Delta=15 \text{ cm}^{-1}$.

Lorsque la contribution inhomogène est très faible, les interférences de polarisations sont optimales alors que les battements quantiques dus à l'anharmonicité Δ sont invisibles (voir la figure 2.8, la TF du signal en noir ne présente pas de pic à Δ). Lorsque le rapport $\gamma_{\text{inhomo}}/\gamma_{\text{homo}}=2$, il y a une dégradation des interférences de polarisations accompagnée d'une augmentation du pic à Δ sur la TF du signal. Enfin, lorsque la contribution inhomogène est fortement dominante, seuls les battements quantiques en Δ sont visibles. En effet, la largeur spectrale totale de chaque bande est ici égale à $5,5 \text{ cm}^{-1}$ et comme les bandes sont espacées de 10 cm^{-1} , le domaine spectral couvert est très large et se rapproche du décalage anharmonique à 15 cm^{-1} .

Que se passe-t-il si les fréquences d'oscillations δ et Δ sont égales ? Cela signifie qu'il y a une résonance entre la transition fondamentale 01 d'une espèce et la transition harmonique 12 d'une autre espèce. Si $\delta = \Delta$, l'intégration de la polarisation exprimée par la relation 2.38 va entraîner des interférences constructives augmentant alors fortement les oscillations. Nous avons simulé sur la figure 2.9 des signaux pour différentes valeurs de δ . Les paramètres sont identiques à ceux de la figure 2.8 et nous avons choisi un rapport $\gamma_{\text{inhomo}}/\gamma_{\text{homo}}=4$. Lorsqu'il y a une résonance entre les deux fréquences, les oscillations sont maximales.

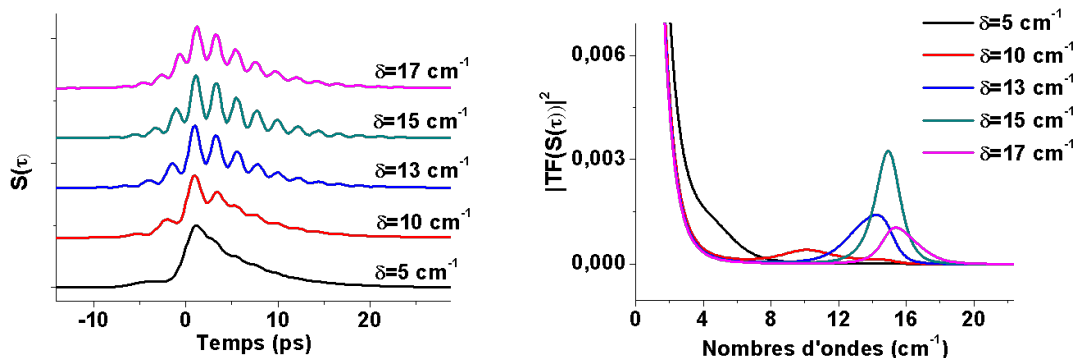


FIGURE 2.9 – Simulation de signaux d'échos de photons stimulés pour différentes valeur du décalage spectral δ . - Dans cette simulation, $T_2=20$ ps ($\gamma_{homo}=0,5$ cm $^{-1}$), $\gamma_{inhomo}=2$ cm $^{-1}$ et $\Delta=15$ cm $^{-1}$. Les oscillations sont optimales lorsque $\delta = \Delta$.

2.3.3 Système comprenant plusieurs modes de vibration

A présent, nous considérons que la molécule comporte plusieurs modes de vibration suffisamment proches en énergie pour être excités par l'impulsion laser. La réponse non-linéaire d'ordre 3 comporte alors un grand nombre de contributions qui sont dues aux chemins directs, aux chemins croisés, aux bandes harmoniques et aux bandes de combinaison. L'article de Ge et al. [69] propose une expression de la polarisation d'ordre 3 pour un système comportant un niveau fondamental et n niveaux excités. Il établit tout d'abord une expression générale faisant intervenir la fonction de forme de raie de Kubo g , puis il passe à la limite de Bloch. La figure 2.10 représente les transitions permises par l'approximation harmonique dans le cas de l'excitation de deux modes de vibration. Nous donnons ici l'expression de la polarisation d'ordre 3 pour les chemins rephasants et non rephasants dans le cas de n niveaux excités. Nous supposons que toutes les transitions ont le même moment dipolaire de transition. Les séquences des impulsions correspondent à une configuration d'écho stimulé⁹. Nous rappelons que τ est le temps entre les deux premières impulsions et T est le temps entre la deuxième et la troisième impulsion. Nous introduisons les grandeurs et notations suivantes. ω_{0i} est la fréquence de vibration du mode i . T_{2i} , T_{1i} et T_g sont respectivement le temps de déphasage du niveau i , le temps de relaxation des populations du niveau i et le temps de repopulation du niveau fonda-

9. Dans la configuration d'un écho à deux impulsions, il existe des chemins supplémentaires que nous ne considérerons pas ici mais que l'on peut trouver dans la référence [69]

2.3. RÉPONSE NON-LINÉAIRE POUR UN SYSTÈME À PLUSIEURS NIVEAUX

mental (qui est commun à toutes les transitions). Pour les bandes harmoniques, le temps de relaxation des populations est égal à : $T_1^{i+i} = T_1^i/2$. Pour les bandes de combinaison, on a $(T_1^{i+j})^{-1} = (T_1^i)^{-1} + (T_1^j)^{-1}$. Nous écrirons directement ces temps en fonction de T_1^i et T_1^j . $\omega_{ij} = \omega_i - \omega_j$ est l'écart spectral entre deux modes de vibration. $\Delta_i = 2\omega_i - \omega_{i+i}$ et $\Delta_{ij} = \omega_j + \omega_i - \omega_{i+j}$ sont respectivement le décalage anharmonique diagonal (pour les bandes harmoniques) et non diagonal (pour les bandes de combinaison). σ_i est la largeur de la distribution inhomogène associée au niveau i . c_{ij} est le coefficient de corrélation entre les vibrations i et j ; il peut prendre des valeurs entre -1 et 1. Les cas décorrélés, corrélés et anti corrélés correspondent respectivement aux valeurs $c_{ij} = 0, 1, -1$. Les paramètres f_i et σ_{Δ_i} relevant de l'excitation du deuxième niveau vibrationnel ont déjà été commentés dans la section 2.3.1.

Les expressions suivantes de la polarisation non-linéaire proviennent de l'article de Ge et al. [69]. Toutefois, les auteurs ne considèrent pas la relaxation de l'état excité et la repopulation de l'état fondamental. Ils présupposent que $T_1 = T_g \gg T$. Dans notre cas, il faut tenir compte de l'évolution des populations durant le temps T . Les chemins qui passent par la population de l'état excité doivent être pondérés par le terme $e^{-\frac{T}{T_1}}$ qui rend compte de la relaxation. Les chemins qui passent par l'état fondamental doivent être pondérés par le terme $e^{-\frac{T}{T_g}}$ qui rend compte de la repopulation de l'état fondamental.

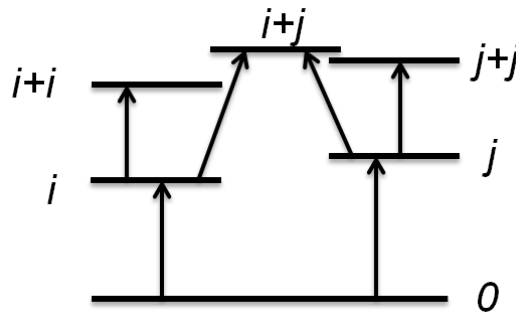


FIGURE 2.10 – **Diagramme d'énergie pour un système comprenant un niveau fondamental et deux niveaux excités.** - Les transitions permises dans l'approximation harmonique sont représentées.

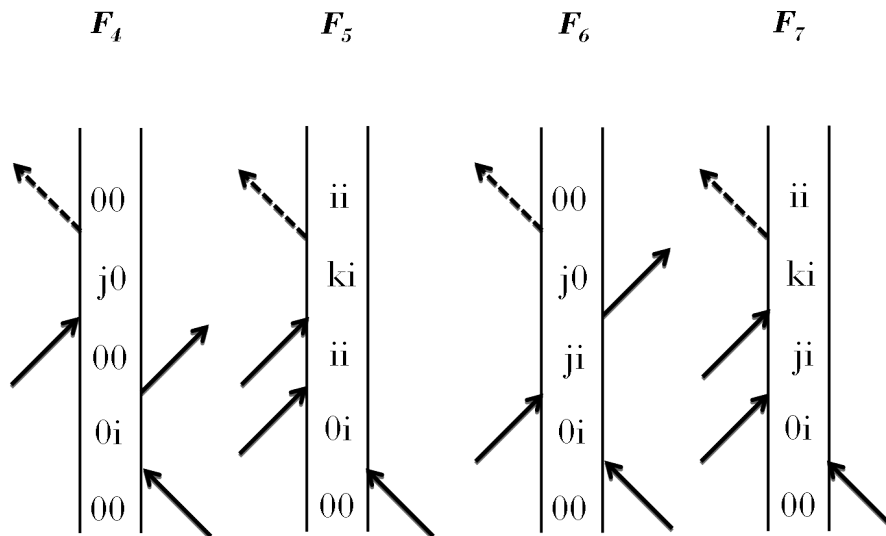


FIGURE 2.11 – **Représentation des quatre chemins de Feynman rephasants croisés associés à un système comportant plusieurs niveaux excités.** - Les flèches en traits pleins représentent l'interaction d'une impulsion laser avec la molécule. Les flèches en pointillés représentent l'émission du signal non-linéaire. L'état fondamental est représenté par le niveau 0. i et j sont associés aux premiers états excités. k correspond à la bande de combinaison des niveaux i et j .

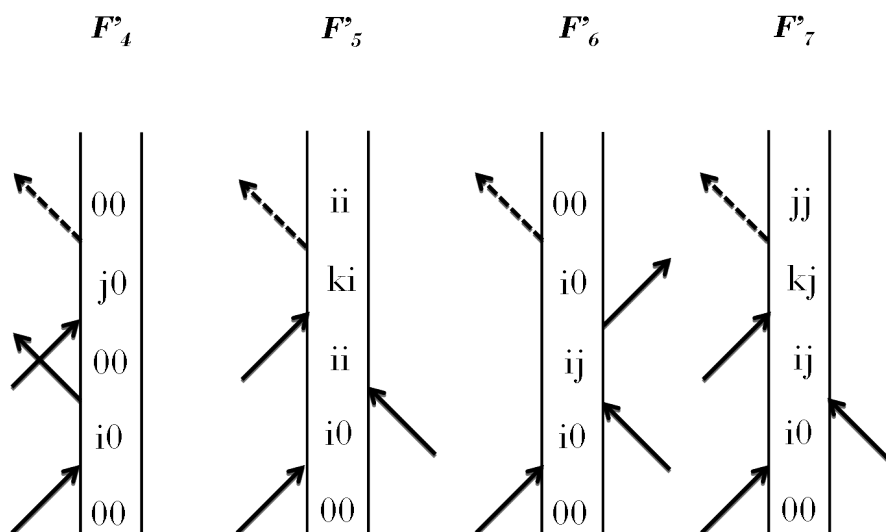


FIGURE 2.12 – **Représentation des quatre chemins de Feynman non rephasants croisés associés à un système comportant plusieurs niveaux excités.** -

2.3. RÉPONSE NON-LINÉAIRE POUR UN SYSTÈME À PLUSIEURS NIVEAUX

$$\begin{aligned}
 P_R^{(3)}(t, \tau, T) \propto & \sum_{i \neq j}^n e^{i\omega_{0i}(\tau-t)} \left(e^{-\frac{T}{T_g}} F_1 + e^{-\frac{T}{T_{1i}}} F_2 - e^{i\Delta_{it}} e^{-\frac{T}{T_{1i}}} F_3 \right) \\
 & + \eta e^{i\omega_{0i}\tau - i\omega_{0j}t} \left(e^{-\frac{T}{T_g}} F_4 - e^{-\frac{T}{T_{1i}}} e^{i\Delta_{ij}t} F_5 \right) \\
 & + \eta e^{i\omega_{0i}\tau - i\omega_{ji}T - i\omega_{0j}t} (F_6 - e^{i\Delta_{ij}t} F_7)
 \end{aligned} \tag{2.39}$$

Dans cette expression, les termes F sont construits à partir des différents diagrammes de Feynman de la figure 2.11. Ils comprennent les termes de déphasage et d'élargissement inhomogène dans le modèle de Kubo ; la contribution inhomogène est donc de forme Gaussienne. Leurs expressions ont été établies pour un système à n niveaux à partir du modèle de Kubo. Les chemins F_1 , F_2 et F_3 sont appelés les chemins directs car ils résultent de l'excitation d'un seul mode de vibration. les chemins F_4 , F_5 , F_6 , et F_7 sont appelés les chemins croisés car plusieurs modes de vibrations sont impliqués dans ces chemins.

$$\begin{aligned}
 F_1 &= F(0i|00|i0) = e^{-\frac{t+|\tau|}{T_{2i}} - \sigma_i^2(t-\tau)^2} \\
 F_2 &= F(0i|ii|i0) = F_1 \\
 F_3 &= F(0i|ii|i+i, i) = \beta^2 F_2 e^{-\frac{t}{T_{1(i)}} + 2f_i\sigma_i\sigma_{\Delta_i}t(t-\tau) - \sigma_{\Delta_i}^2 t^2} \\
 F_4 &= F(0i|00|j0) = e^{-\frac{|\tau|}{T_{2i}} - \frac{t}{T_{2j}} - \sigma_i^2 \tau^2 - \sigma_j^2 t^2 + 2c_{ij}\sigma_i\sigma_j\tau t} \\
 F_5 &= F(0i|ii|i+j, i) = F_4 e^{-\frac{t}{T_{1i}}} \\
 F_6 &= F(0i|ji|j0) = e^{-\frac{(\tau+T)}{T_{2i}} - \frac{(t+T)}{T_{2j}} - \sigma_i^2(\tau+T)^2 - \sigma_j^2(t+T)^2 + 2c_{ij}\sigma_i\sigma_j(\tau+T)(t+T)} \\
 F_7 &= F(0i|ji|i+j, i) = F_6 e^{-\frac{t}{T_{1i}}}
 \end{aligned} \tag{2.40}$$

Pour les chemins non rephasants, la polarisation s'écrit :

$$\begin{aligned}
 P_{NR}^{(3)}(t, \tau, T) \propto & \sum_{i \neq j} e^{i\omega_{0i}(\tau-t)} \left(e^{-\frac{T}{T_g}} F'_1 + e^{-\frac{T}{T_{1i}}} F'_2 - e^{i\Delta_{it}} e^{-\frac{T}{T_{1i}}} F'_3 \right) \\
 & + \eta e^{i\omega_{0i}\tau - i\omega_{0j}t} \left(e^{-\frac{T}{T_g}} F'_4 - e^{-\frac{T}{T_{1i}}} e^{i\Delta_{ij}t} F'_5 \right) \\
 & + \eta e^{i\omega_{0i}\tau - i\omega_{ji}T - i\omega_{0j}t} (F'_6 - e^{i\Delta_{ij}t} F'_7)
 \end{aligned} \tag{2.41}$$

Les termes F'_k pour $k=1, 2, 3, 4, 5$ ont la même expression que pour les chemins rephasants si on suppose que le temps τ est positif pour les chemins rephasants et négatif pour les chemins non rephasants. La seule différence est que le terme de cohérence créé

2.3. RÉPONSE NON-LINÉAIRE POUR UN SYSTÈME À PLUSIEURS NIVEAUX

par la première impulsion n'est pas $0i$ mais $i0$. Les chemins F'_6 et F'_7 sont en revanche différents¹⁰. Leurs expressions s'écrivent :

$$\begin{aligned} F'_6 &= F(i0|ij|i0) = e^{-\frac{T+|\tau|+t}{T_{2i}} - \frac{T}{T_{2j}} - \sigma_j^2 T^2 - \sigma_i^2 (t+|\tau|+T)^2 + 2c_{ij}\sigma_i\sigma_j(|\tau|T+tT+T^2)} \\ F'_7 &= F(i0|ij|i+j, j) = F'_6 e^{-\frac{t}{T_{1i}}} \end{aligned}$$

Le facteur η qui pondère les chemins croisés provient du fait que la polarisation des trois faisceaux excitateurs est la même alors que les moments dipolaires des différentes transitions forment un angle différent de 0 (égal à 90° dans le cas particulier de nos molécules). Hochstrasser et al. [73] ont montré que le poids relatif entre les chemins croisés et les chemins directs était alors égal à $1/3$. Remarquons que dans le cas d'interférences de polarisations, l'expression de la polarisation non-linéaire est identique si on ne prend pas en compte les chemins croisés qui sont spécifiques aux battements quantiques. Ces chemins croisés contribuent à la réponse non-linéaire à condition que les paires de chemins F_4/F_5 et F_6/F_7 ne s'annulent pas deux à deux. D'après l'expression 2.39 de la polarisation, si le décalage anharmonique hors diagonal Δ_{ij} est nul et que $T_1 = T_g$ (ou bien $T=0$), ces chemins s'annulent deux à deux. Il faut donc qu'il y ait une anharmonicité du potentiel pour que ces chemins contribuent à la réponse non-linéaire. En spectroscopie bi-dimensionnelle, ces chemins croisés se manifestent par l'apparition de pics non diagonaux (voir la section 2.3.4). Si le décalage anharmonique est plus grand que l'écart spectral entre les bandes, il y a deux pics d'égale intensité mais de signe opposé. Ils s'annulent donc si le couplage anharmonique est nul. L'influence des facteurs exponentiels relatifs aux temps de relaxation et de repopulation s'avèrera d'une grande importance pour l'analyse des signaux $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en matrices d'azote et d'argon (section 5.2). Nous verrons que si le temps T_1 est du même ordre de grandeur que le temps T et que le temps T_g est très long devant ces temps, l'intensité des oscillations peut évoluer avec ce temps T . Une évolution de l'intensité des oscillations avec le temps T peut ainsi être la signature d'une évolution des facteurs pondérant les chemins F_4 et F_5 causée par un temps de relaxation des populations court.

Nous avons simulé sur la figure 2.13 deux signaux d'échos de photons présentant soit des

10. Notons également au passage une erreur dans l'expression de F'_6 (équation (12) de l'article de Ge et al [69]). Il faut remplacer l'exponentielle $e^{-\frac{t}{2T_1^2}}$ par $e^{-\frac{T}{2T_1^2}}$

2.3. RÉPONSE NON-LINÉAIRE POUR UN SYSTÈME À PLUSIEURS NIVEAUX

battements quantiques, soit des interférences de polarisations. Les spectres d'absorption correspondants sont identiques. Les oscillations résultant de battements quantiques entre deux modes de vibration appartenant à la même molécule sont donc beaucoup plus importantes que lors d'interférences de polarisations. Le signal de battements quantiques a été simulé par l'expression 2.39 (pour $n=2$). Le signal d'interférences de polarisations a été simulé par l'expression 2.37 (pour $n=2$) ; le résultat est identique si on simule ce signal par l'expression 2.39 en choisissant $\Delta_{ij} = 0$.

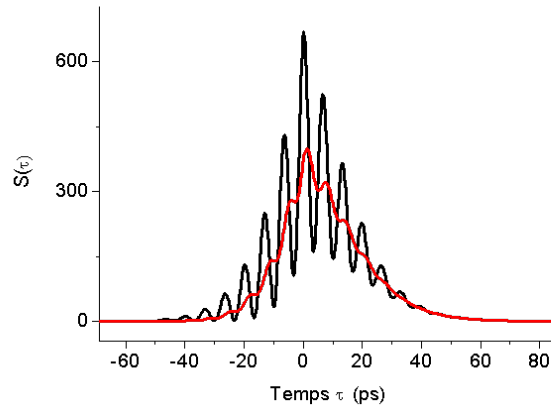


FIGURE 2.13 – **Simulation d'un écho de photons résultant de battements quantiques (en noir) ou d'interférences de polarisation (en rouge).** - Pour les deux signaux simulés, $T = 0$ ps, $\gamma_{homo} = 0,3 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma_{abs} = 0,8 \text{ cm}^{-1}$ et $\delta = 5 \text{ cm}^{-1}$.

Modification pour un élargissement de type Lorentzien :

Comme nous l'avons remarqué précédemment, les raies spectrales de nos systèmes ont une forme Lorentzienne. Les expressions 2.40 doivent donc être modifiées. Nous avons déjà proposé une telle modification (construite par analogie avec les expressions issues du modèle de Kubo dans la limite de Bloch) pour les chemins directs dans la section 2.3.1 par l'expression 2.36. Pour les chemins croisés, nous donnerons seulement l'expression modifiée du chemin F_4 , les expressions des autres chemins pouvant être déduites à partir de celle-là. Tout comme dans l'expression 2.36, nous utilisons le temps T_i qui correspond à l'inverse de la largeur inhomogène Lorentzienne.

$$F_4 = e^{-\frac{|\tau|}{T_{2i}} - \frac{t}{T_{2j}} - \left(\left| \frac{t}{T_i(j)} - \frac{c_{ij}\tau}{T_i(i)} \right| + \left| \frac{\tau}{T_i(j)} - \frac{c_{ij}t}{T_i(i)} \right| \right) \frac{1}{1 + |c_{ij}|}} \quad (2.42)$$

Tout le raisonnement précédent reste toutefois valable.

2.3.4 Principe de la spectroscopie bi-dimensionnelle

Bien que notre dispositif expérimental ne permette pas l'acquisition de spectres infrarouges bi-dimensionnels, il me semble important de conclure cette section en évoquant les grandes lignes du principe de la méthode. On se réfèrera à l'ouvrage de référence de Peter Hamm et Martin Zanni [11] pour une explication détaillée. Le point de départ de la méthode est la génération d'un signal d'écho de photons. Dans notre dispositif, nous réalisons une mesure quadratique (selon l'expression 2.22) du signal en intégrant sur le temps t le module au carré de la polarisation d'ordre 3. Dans un dispositif de spectroscopie 2D (principe illustré sur la figure 2.14), le signal est détecté de manière hétérodyne, c'est à dire en le faisant interférer avec un faisceau de référence, puis en réalisant une analyse spectrale du signal d'interférence. De ce fait, contrairement à la détection quadratique, l'information selon le temps t n'est pas perdue. L'analyse spectrale réalise une transformée de Fourier selon le temps t . De plus, en faisant varier le retard τ puis en réalisant une TF selon ce temps, le signal devient une fonction des deux fréquences ω_t et ω_τ conduisant à l'obtention d'un spectre 2D. Toutes ces mesure se faisant à un temps T fixé, l'expression du signal correspond à une double transformée de Fourier selon t et τ de la polarisation d'ordre 3.

$$S(\omega_t, \omega_\tau, T) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} d\tau P^{(3)}(t, \tau, T) e^{i\omega_t t} e^{i\omega_\tau \tau} \quad (2.43)$$

La figure 2.15 donne une représentation schématique d'un spectre 2D¹¹ dans le cas de deux oscillateurs couplés. Le spectre est composé de deux familles de pics : les pics situés sur la diagonale et les pics situés sur l'anti diagonale. Les pics situés sur la diagonale sont assimilés à la réponse *individuelle* de chaque oscillateur. Les pics croisés peuvent résulter de différentes causes physiques : un échange chimique (isomérisation par exemple), un transfert d'énergie ou un couplage entre les modes de vibration. Nous ne nous intéressons qu'à cette troisième possibilité.

L'expression 2.43 conduisant au spectre 2D est une expression linéaire de la polarisation d'ordre 3. Au regard de l'expression 2.39, il y a donc une correspondance directe entre les chemins $F_{1,2,\dots}$ et les pics sur le spectre 2D¹². Les pics sont de signes opposés deux à deux¹³. On voit ainsi qu'un décalage anharmonique nul peut entraîner (si $T = 0$ ou si

11. Reproduit d'après [9] avec l'autorisation de "American Association for the Advancement of Science"

12. Ce spectre ne représente que les contributions des chemins rephasants.

13. D'après l'expression 2.39, les chemins F_i sont positifs pour $i=1, 2, 4, 6$ et négatifs pour $i=3, 5, 7$.

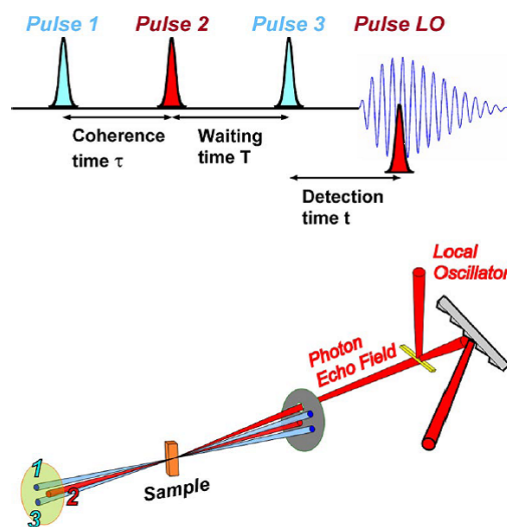


FIGURE 2.14 – **Illustration du principe de la spectroscopie infrarouge bi-dimensionnelle.** - Figure reproduite d'après [9]. La génération du signal d'écho de photons est identique à celle décrite sur la figure 2.1. Le signal d'écho vient interférer avec un oscillateur local (LO), permettant ainsi une détection hétérodyne du signal. Le signal est ensuite analysé spectralement grâce à un spectromètre à réseau.

$T_1=T_g$) une annulation du signal. Je ne vais pas détailler toutes les informations que l'on peut extraire de l'analyse d'un spectre 2D. Remarquons seulement que la largeur inhomogène correspond à la largeur des pics selon la diagonale du spectre et que la largeur homogène correspond à la largeur selon l'antidiagonale du spectre.

2.4 La diffusion spectrale

Jusqu'à présent nous avons considéré que durant le temps T (entre les impulsions 2 et 3), la molécule avait seulement la possibilité de relaxer, c'est à dire de transférer son énergie vers des modes de plus basse énergie ou vers des modes du réseau. Or, nous avons mentionné dans l'introduction l'existence d'autres phénomènes pouvant advenir pendant T : échange chimique, changement de géométrie, transferts de populations, diffusion spectrale, etc. La plupart de ces processus requièrent une analyse théorique spécifique relativement complexe. Je propose dans cette section une des manières d'aborder le phénomène de la diffusion spectrale. Ce phénomène peut par exemple être rencontré si la

Dans la construction des spectres 2D, les signes associés aux chemins F_i sont opposés.

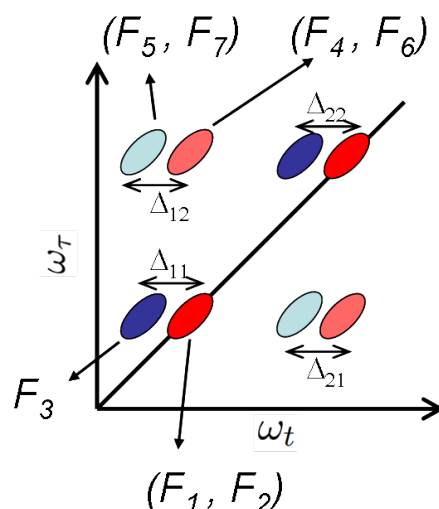


FIGURE 2.15 – **Représentation d'un spectre 2D d'un système comprenant deux oscillateurs couplés.** - Chaque pic correspond à un chemin F_i . Les pics rouges (négatifs) sont associés aux chemins F_1 et F_2 (respectivement *bleach* et émission stimulée), les pics bleus (positifs) au chemin F_3 (absorption de l'état excité), les pics en rouge pâle (négatifs) aux chemins F_4 et F_6 et les pics en bleu pâle (positifs) aux chemins F_5 et F_7 . Δ_{ii} et Δ_{ij} pour $i=1,2$ sont respectivement les décalages anharmoniques diagonaux et non diagonaux.

molécule a la possibilité de transférer son énergie vers d'autres molécules (exemple des transferts V-V, par un processus de Förster). Ce phénomène de migration de l'énergie se différencie de la relaxation par le fait que l'énergie de la molécule n'est pas dissipée mais transférée vers le même mode de vibration d'une autre molécule d'énergie légèrement différente, ceci pouvant être possible à condition qu'il existe une distribution inhomogène. Nous allons traiter deux cas : celui de la diffusion spectrale au sein de la bande inhomogène pour un système à deux niveaux et celui de la diffusion spectrale au sein de chaque bande inhomogène pour un système comportant plusieurs modes de vibration.

2.4.1 Diffusion spectrale pour un système à deux niveaux

Dans le raisonnement de la section 2.2.1, la phase *imprimée* pendant le temps τ restait la même à l'arrivée de la troisième impulsion. On pouvait alors calculer l'intégrale $\int_{-\infty}^{\infty} d\omega g(\omega) e^{i\omega(t-\tau)}$ puisque l'on supposait que la molécule avait gardé sa phase en mémoire pendant le temps T . Si toutes les molécules du système ont transféré leur énergie vers une autre molécule de la bande inhomogène et que le transfert d'énergie est aléatoire

sur toute la bande inhomogène, à l'arrivée de la troisième impulsion la mémoire de la phase est oubliée et l'intégrale devient :

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega g(\omega) e^{i\omega(t-\tau)} \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} d\omega g(\omega) e^{i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' g(\omega') e^{-i\omega' \tau} \quad (2.44)$$

Il n'y a donc plus de rephasage possible et ainsi, la TF de $g(\omega)$ devient en présence de diffusion spectrale :

$$\chi(t - \tau) \rightarrow \chi(t)\chi(\tau) \quad (2.45)$$

Dans un cas général, on va considérer que durant le temps T , les molécules ont une certaine probabilité de transférer leur énergie. La troisième impulsion voit ainsi deux types de molécules : celles qui n'ont pas transféré leur énergie pouvant donc se rephaser et celles dont la phase a été oubliée à cause de la diffusion spectrale. Considérons alors $p(\omega|\omega')$ la probabilité conditionnelle de transfert d'énergie de ω vers ω' pendant le temps T [49; 67]. L'intégrale sur la distribution inhomogène s'écrit alors :

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega g(\omega) e^{i\omega(t-\tau)} \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' p(\omega|\omega') e^{-i\omega' t} g(\omega) e^{i\omega \tau} \quad (2.46)$$

On peut écrire une expression de $p(\omega|\omega')$ en introduisant le temps T_d , le temps caractéristique de diffusion spectrale :

$$p(\omega|\omega') = (1 - e^{-\frac{T}{T_d}})g(\omega') + e^{-\frac{T}{T_d}}\delta(\omega - \omega') \quad (2.47)$$

En insérant cette expression 2.47 dans l'intégrale 2.46, la transformée de Fourier de la distribution inhomogène χ devient alors :

$$\chi(t - \tau) \rightarrow M(t, \tau) = (1 - e^{-\frac{T}{T_d}})\chi(t)\chi(\tau) + e^{-\frac{T}{T_d}}\chi(t - \tau) \quad (2.48)$$

Le premier terme rend compte des molécules ayant subi de la diffusion spectrale et le deuxième celles qui ont gardé leur phase en mémoire et ayant la possibilité de se rephaser. Le signal d'écho de photons résultant s'écrit alors :

$$S(\tau) \propto e^{-\frac{2|\tau|}{T_2}} \int_0^{\infty} dt |M(t, \tau)|^2 e^{-\frac{2t}{T_2}} \quad (2.49)$$

2.4. LA DIFFUSION SPECTRALE

A présent, nous pouvons distinguer plusieurs régimes de diffusion spectrale. Si $T_d \gg T$, l'exponentielle $e^{-\frac{T}{T_d}}$ est proche de 1 et l'équation 2.49 redevient celle en absence de diffusion spectrale 2.22. La troisième impulsion arrive avant que la molécule n'ait transféré son énergie. L'autre cas extrême arrive lorsque $T_d \ll T$: les transferts d'énergie sont très rapides, on parle de régime de diffusion spectrale totale. Le signal d'écho devient alors :

$$S(\tau) \propto e^{-\frac{2|\tau|}{T_2}} |\chi(\tau)|^2 \int_0^\infty dt |\chi(t)|^2 e^{-\frac{2t}{T_2}} \quad (2.50)$$

Le signal est une fonction paire de τ (et donc symétrique autour de $\tau = 0$) et il est proportionnel au module au carré de la transformée de Fourier du spectre d'absorption :

$$S(\tau) \propto |TF(A(\omega))|^2 \quad (2.51)$$

On ne peut ainsi plus mesurer le temps de déphasage T_2 .

Un régime intermédiaire, dit de diffusion spectrale partielle arrive lorsque $T_d \approx T$. Les signaux obéissent à l'équation 2.49 et comportent deux composantes. La composante longue est due aux molécules n'ayant pas transféré leur énergie et permet d'accéder au temps de déphasage. La composante courte est la conséquence de la diffusion spectrale et tend à se superposer au module au carré de la TF du spectre d'absorption. Nous avons représenté une simulation des trois situations sur la figure 2.16.

Pour cette simulation, nous avons choisi un rapport $\gamma_{inhomo}/\gamma_{homo} = 5$. N'oublions pas qu'il faut que la contribution inhomogène soit suffisamment importante pour qu'il y ait de la diffusion spectrale. Les trois courbes seraient superposées si on avait imposé un élargissement purement homogène.

Remarque : diffusion spectrale avec le modèle de Kubo

Dans le modèle de Kubo, la diffusion spectrale est un cas intermédiaire entre les limites statiques et dynamiques. On peut retrouver l'expression de la polarisation d'ordre 3 en présence de diffusion spectrale en partant de l'expression générale de la polarisation dans le modèle de Kubo (expression 2.29). On peut à partir de cette expression retrouver les cas limites d'absence de diffusion spectrale et de diffusion spectrale totale. Pour obtenir l'expression de la polarisation d'ordre 3 en absence de diffusion spectrale, on fixe le temps T à 0. Puis, on se place à la limite de Bloch ; on retrouve ainsi l'expression 2.21. Pour obtenir l'expression dans un régime de diffusion spectrale totale, il faut faire tendre le

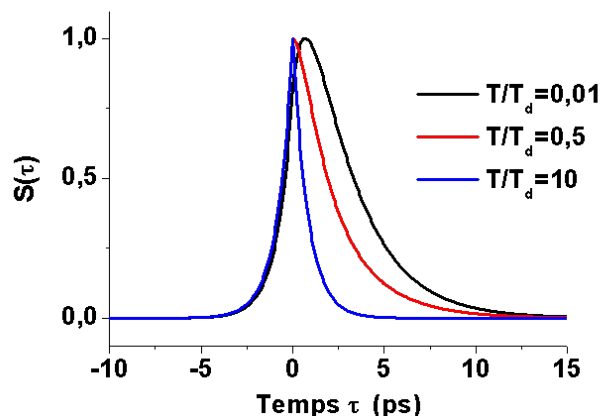


FIGURE 2.16 – **Simulation de signaux d'échos de photons stimulés pour les trois régimes de diffusion spectrale : absente, totale et partielle.** - Le temps de déphasage est égal à 10 ps et le rapport $\gamma_{inhomo}/\gamma_{homo} = 5$. En absence de diffusion spectrale (en noir), le signal est identique à celui de la figure 2.4. Dans le régime de diffusion spectrale totale (en bleu), le signal est symétrique et superposé à la $|TF|^2$ du spectre d'absorption. Le signal dans le régime de diffusion spectrale partielle (en rouge) est une combinaison pondérée des cas extrêmes.

temps T vers l'infini avant de passer à la limite de Bloch. Le résultat obtenu est équivalent à l'expression 2.50.

Le cas intermédiaire en revanche ne peut être assimilé au régime de diffusion spectrale partielle introduit dans la section précédente. Dans le modèle précédent, on considèrerait la coexistence de molécules ayant transféré ou non leur énergie avec une certaine probabilité ; c'est en quelque sorte un modèle binaire. Dans le traitement à partir du modèle de Kubo, la dynamique *non homogène* est la même pour toutes les molécules du système. La physique sous-jacente est différente. Nous verrons que le modèle de probabilité de transfert total est mieux adapté pour ajuster nos résultats expérimentaux.

2.4.2 Diffusion spectrale pour un système à plusieurs niveaux

Pourrait-on généraliser le raisonnement précédent à un système comportant plusieurs modes de vibration ? Il est possible de construire un modèle de diffusion spectrale à partir de l'équation 2.39 qui exprime la polarisation non-linéaire pour un système à n niveaux. Nous considérons que seuls les chemins directs F_1 , F_2 et F_3 (expressions 2.40) sont af-

2.4. LA DIFFUSION SPECTRALE

fectés par la diffusion spectrale. Pour les autres chemins, les termes de phase selon τ ou t sont intrinsèquement différents. La diffusion spectrale est incluse dans les termes de corrélation entre les modes de vibration. Dans un cas de diffusion spectrale totale, les chemins F_1 , F_2 et F_3 sont modifiés de la même manière que dans le paragraphe précédent. Dans le cas d'un élargissement de type Gaussien, les termes en $e^{-\frac{1}{2}\sigma_i^2(t-\tau)^2}$ deviennent $e^{-\frac{1}{2}\sigma_i^2\tau^2}e^{-\frac{1}{2}\sigma_i^2t^2}$. Dans le cas d'un élargissement de type Lorentzien, les termes en $e^{-\frac{|t-\tau|}{T_i}}$ deviennent en présence de diffusion spectrale totale $e^{-\frac{|t|}{T_i}}e^{-\frac{|\tau|}{T_i}}$. Dans un cas général, la diffusion spectrale est partielle. La réponse non-linéaire résulte de la contribution des molécules qui ont transféré leur énergie pendant le temps T et celles qui ont conservé leur phase et qui peuvent ainsi se rephaser. Soit $P_{diff\,tot}^{(3)}(t, \tau, T)$ la polarisation non linéaire d'ordre 3 émise par les molécules qui ont transféré leur énergie pendant le temps T . De la même manière, $P_{nodiff}^{(3)}(t, \tau, T)$ est la polarisation émise par les molécules qui n'ont pas transféré leur énergie. De la même manière que l'expression 2.48 pour un système à deux niveaux, la polarisation totale est égale à la somme pondérée des deux contributions (expression 2.52).

$$P^{(3)}(t, \tau, T) \propto e^{-\frac{T}{T_d}} P_{nodiff}^{(3)}(t, \tau, T) + (1 - e^{-\frac{T}{T_d}}) P_{diff\,tot}^{(3)}(t, \tau, T) \quad (2.52)$$

Dans les facteurs de pondérations, interviennent le temps T (fixé par l'expérience) et le temps caractéristique de diffusion spectrale T_d (propre au système étudié).

Chapitre 3

Dispositif expérimental

Dans ce chapitre, j'introduis les méthodes expérimentales mises en place pour préparer et analyser optiquement les métaux carbonyles piégés en matrice cryogénique. Un premier volet est consacré à la méthode de préparation des échantillons. Puis, les principaux éléments de la chaîne laser seront indiqués. Enfin, je détaillerai la mise en œuvre du dispositif d'acquisition des signaux d'écho de photons.

3.1 Préparation des échantillons

Une matrice cryogénique est un ensemble de micro cristaux résultant de la condensation d'un gaz sur une fenêtre¹ froide. La préparation de la matrice de travail est une des étapes cruciales de l'expérience, sa qualité étant déterminante pour la suite du travail. On apprécie la bonne qualité d'un échantillon sur plusieurs critères. Il faut tout d'abord que la matrice soit la plus transparente possible afin de s'affranchir au mieux des problèmes liés à la diffusion des faisceaux. Ensuite, on évalue l'absorbance de l'échantillon en réalisant un spectre d'absorption infrarouge. Par expérience, nous avons remarqué que la densité optique doit au moins être de l'ordre de 1 pour que les signaux d'échos de photons soient suffisamment intenses. La plupart du temps, si l'échantillon ne convient pas, il est d'usage de le refaire une deuxième fois. Notons qu'il faut environ une heure pour préparer un échantillon avec le cryostat dont nous disposons et qu'il est impossible de le conserver d'un jour à l'autre. Une certaine organisation et une bonne maîtrise des conditions de préparation sont donc nécessaires. Nous décrivons ici les principales étapes liées

1. Certains groupes utilisent un miroir. Selon le cas, le diagnostic se fait en transmission ou en réflexion.

3.1. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

à la préparation d'un échantillon. L'ensemble du dispositif est schématisé sur la figure 3.1.

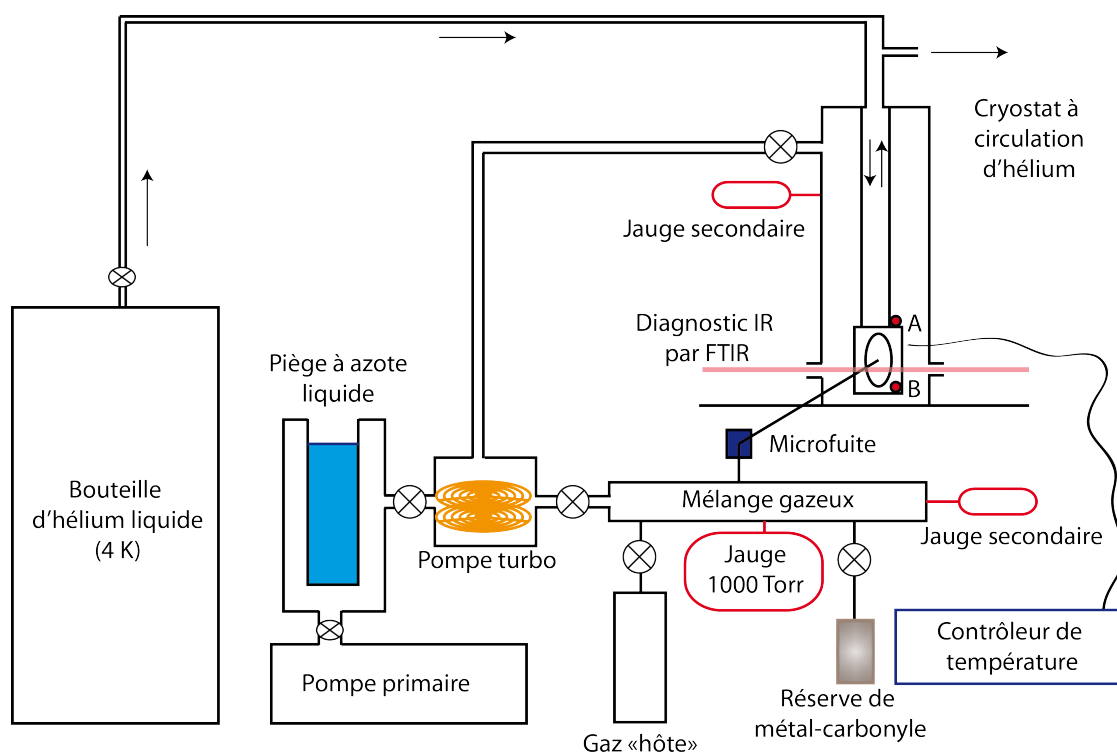


FIGURE 3.1 – **Dispositif de pompage et de refroidissement.** - Un même système de pompage secondaire réalise le vide dans l'enceinte du cryostat et dans la réserve des gaz. Le cryostat est refroidi par circulation d'hélium liquide. Les vannes sont symbolisées par des croix. Deux sondes de température A et B permettent de mesurer la température de la fenêtre de dépôt. Cette température peut alors être contrôlée grâce à un système de chauffage. Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier réalise le spectre de l'échantillon déposée sur la fenêtre (cf section 3.1.3).

3.1.1 Le cryostat

Le cryostat utilisé est un cryostat de marque JANIS à circulation d'hélium liquide dit à "doigt froid". Une canne de transfert relie la bouteille d'hélium liquide au cryostat. L'hélium circule alors dans un tuyau en cuivre contenu dans le doigt. Une fenêtre en fluorine CaF_2 d'environ un centimètre de diamètre et de 0,5 mm d'épaisseur fixée à un support en cuivre (lui même fixé au doigt froid) est portée à une température proche de celle de l'hélium liquide. L'ensemble est entouré d'un écran thermique en aluminium afin de limiter les pertes par rayonnement. Deux sondes de température permettent de mesurer

3.1. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

la température et une résistance permet de la contrôler. La sonde A est placée au dessus de la fenêtre, près de la résistance ; elle indique la température imposée. L'autre (sonde B) est placée en bas du porte fenêtre et indique la température qui se rapproche au mieux de la température de la fenêtre et donc de la matrice. Pour maintenir la fenêtre de dépôt à la température souhaitée, un contrôleur de température réalise un asservissement de type PID. Un contrôle manuel du flux d'hélium est néanmoins nécessaire. Nous avons choisi la fluorine comme fenêtre de dépôt car ce matériau est transparent dans notre zone spectrale de travail. De plus, il est très peu diffusant, ce qui est nécessaire pour les mesures d'échos de photons. La fenêtre réside dans une enceinte mise sous un vide secondaire par le système de pompage (voir figure 3.2 à droite). A température ambiante, la pression mesurée par une jauge secondaire est maintenue à 10^{-5} mbar. A froid ($T < 30$), grâce au phénomène de cryopompage où les impuretés (azote, eau, oxygène, etc.) se condensent sur l'écran thermique, la pression descend à 10^{-6} mbar.

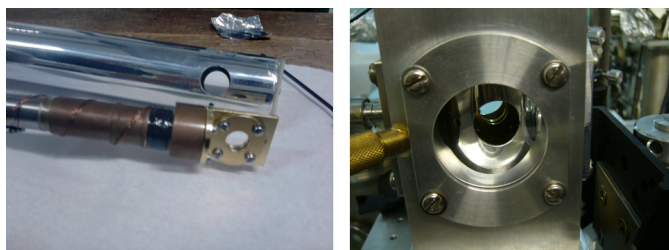


FIGURE 3.2 – **Doigt froid du cryostat contenant la fenêtre en fluorine.** - Un écran thermique -démonté sur la photo- entoure ce doigt et limite les pertes par rayonnement thermique. A droite, vue de la fenêtre de dépôt à l'intérieur du cryostat.

L'avantage de ce cryostat est que la descente en température (de 300 à 20 K) et le retour à la température ambiante sont très rapides (environ 15 min). Cela facilite la possibilité de re-préparer un échantillon si le premier ne convient pas.

3.1.2 Le dépôt

Venons-en à présent à la préparation de l'échantillon. La première étape consiste à préparer un mélange gazeux contenant la molécule que l'on cherche à étudier (molécule invitée) et le gaz hôte qui va constituer l'environnement cristallin. Une réserve de volume ≈ 1 L est pompée jusqu'à un vide secondaire par le même système de pompage que le cryostat. La réserve est reliée à une jauge Baratron qui permet de lire la pression des gaz.

3.1. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Elle permet de mesurer des pressions jusqu'à une valeur limite de 1200 Torr avec une précision de 0,1 Torr. De manière générale, le mélange gazeux est constitué du gaz hôte et de la molécule à étudier (sous forme gazeuse) en proportions déterminées. Typiquement, le rapport invité/hôte varie entre 10^{-4} à 10^{-7} . Pour obtenir une quantité donnée de la molécule invitée en phase gazeuse, on suit un processus qui dépend de l'espèce étudiée. Lorsque le vide secondaire est atteint, nous évaporons les molécules de métaux-carbonyle :

- Le tungstène-hexacarbonyle $\text{W}(\text{CO})_6$ se présente sous la forme d'une poudre (Sigma Aldrich). Celle-ci est placée dans un tube scellé. Sa pression de vapeur saturante est très faible (7,3 mTorr à 288 K [74]). Pour avoir une pression partielle suffisante dans le mélange gazeux, nous chauffons ce tube à 100°C (avec un souffleur d'air chaud) pendant quelques minutes. Cette molécule ayant un moment dipolaire de transition très élevé ($\mu=1$ D pour le mode d'élongation CO), il n'est pas nécessaire d'en avoir en grande quantité pour avoir une bonne réponse infrarouge. La pression partielle reste toujours inférieure à 0,1 Torr (limite de précision de la jauge).
- Le fer-pentacarbonyle, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ se présente quant à lui sous la forme d'un liquide orangé. Il suffit d'en placer quelques microgouttes dans le tube. Sa pression de vapeur est plus élevée que pour le $\text{W}(\text{CO})_6$: elle est égale à 21 Torr à 20°C. Pour ne pas avoir d'échantillons trop concentrés, on est alors obligés de "tremper" le tube dans de l'azote liquide pendant quelques secondes afin d'abaisser la pression de vapeur. Typiquement, les pressions partielles après évaporation sont de l'ordre de 0,1 Torr (limite de précision de la jauge).

Enfin, nous insérons dans la réserve le gaz hôte qui va constituer la matrice. Pour faire le dépôt et donc condenser le gaz sur la fenêtre froide du cryostat, on ouvre de façon contrôlée une micro-fuite à débit ajustable en sortie de la réserve de gaz vers le tube de dépôt. Un petit jet effusif vient alors se condenser sur la fenêtre. Typiquement, les vitesses de dépôt sont de $5 \cdot 10^{-1} \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ (i.e $30 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1}$). La température de la fenêtre lors du dépôt est un paramètre assez sensible et peut être déterminant pour la qualité de l'échantillon. Elle ne doit pas être trop élevée afin que la condensation du gaz se fasse de manière optimale et elle ne doit pas être trop basse afin de préparer un échantillon bien transparent. Un dépôt à une trop basse température entraîne souvent des craquelures sur l'échantillon. Pour les matrices d'azote et de méthane, une température de 20 K donne des résultats assez reproductibles. Pour les gaz rares, cette température peut être plus élevée

3.1. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

(25-30 K). Les conditions de préparation du mélange gazeux contenant le glycolaldéhyde seront données dans la section 6.2.1.

3.1.3 Caractérisation des échantillons

L'intérieur du cryostat est solidaire d'un support tournant. Il peut ainsi adopter deux positions : une position pour le dépôt des échantillons et (en tournant de 90°) une autre pour la caractérisation des échantillons par spectroscopie infrarouge. Pour cela, nous disposons au laboratoire d'un spectromètre à transformée de Fourier infrarouge (FTIR) de marque Mattson (*1001 Fourier Drive*). Il permet d'enregistrer des spectres d'absorption sur une plage de 500-4000 cm^{-1} à une résolution spectrale limite de 0,25 cm^{-1} . En matrice cryogénique, les bandes sont assez fines et il devient donc nécessaire de travailler à la meilleure résolution (0,25 cm^{-1}). Nous appliquons une fenêtre d'apodisation triangulaire dans le but d'éliminer les lobes secondaires liés à la convolution par la fonction appareil du système. Elle a pour effet secondaire de dégrader la résolution. La résolution spectrale effective est donc de 0,5 cm^{-1} . Les spectres enregistrés sont issus d'une moyenne sur 64 balayages.

Détermination de la concentration en molécules piégées

La préparation des matrices cryogéniques demande une bonne maîtrise et une bonne reproductibilité des conditions expérimentales. Néanmoins, certains paramètres sont difficiles à évaluer. Pour connaître la concentration en molécules piégées, le mieux est de connaître le rapport des pressions partielles lors de la préparation du mélange gazeux. Or, la pression de $\text{W}(\text{CO})_6$ évaporé est souvent inférieure à 0,1 Torr, limite de précision de la jauge. Nous proposons ici une méthode alternative pour avoir une idée des concentrations des échantillons préparés. Un spectre d'absorption est constitué de bandes vibrationnelles de fréquence ν dont l'intensité $I(\nu)$ est donnée par la loi de Beer-Lambert : $I(\nu) = I_0 e^{-S(\nu)cl}$. Dans cette expression, $S(\nu)$ est la force d'absorption, c est la concentration et l est l'épaisseur de l'échantillon. En faisant la différence logarithmique avec un fond I_0 enregistré en absence d'échantillon, on en déduit l'absorbance $A = S(\nu)cl$. En intégrant sur toute la bande vibrationnelle, on obtient l'intensité intégrée qui s'écrit alors $I_{abs}(\nu) = S(\nu)cl$. Elle ne dépend que de la concentration, de l'épaisseur de l'échantillon et de la force d'absorption S . L'épaisseur de l'échantillon est une valeur difficile

à connaître en matrice. Il existe des techniques permettant de la mesurer avec des méthodes d'interférences optiques mais nous n'avons pas mis en place un tel dispositif. En revanche, on peut connaître cette épaisseur à partir de la loi de Beer-Lambert connaissant les quantités I_{abs} , S et c . Nous faisons l'hypothèse suivante : l'épaisseur d'une matrice est proportionnelle à la quantité de gaz déposé. Cette hypothèse est certes fausse car tout le gaz sortant de la buse ne se dépose pas, mais elle est grossièrement valable tant que la vitesse de dépôt reste la même et que la température de la fenêtre est la même. Pour les échantillons de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, la concentration est connue à partir des pressions partielles dans le mélange gazeux. Nous en avons alors déduit une relation entre l'épaisseur de la matrice et la quantité de gaz déposé. On utilise cette même relation pour connaître la concentration en molécules piégées des échantillons de $\text{W}(\text{CO})_6$. Typiquement, l'épaisseur des matrices avec lesquelles nous avons travaillées est de 100 à 200 μm .

3.2 La chaîne laser

Les expériences de génération d'échos de photons que je vais décrire ont été réalisées avec un oscillateur paramétrique optique (OPA) [75] alimenté par une chaîne laser femtoseconde. Ces travaux ont été menés en collaboration avec le groupe de B. Bourguignon de l'ISMO. Un descriptif détaillé de la chaîne laser femtoseconde de l'ISMO est disponible dans la thèse de doctorat de Ahmed Galgaoui [76]. Je vais brièvement en donner les grandes lignes en insistant sur les caractéristiques et les paramètres sensibles pour les réglages quotidiens. On peut considérer trois grandes étapes pour la génération des impulsions femtosecondes infrarouges :

- La génération des impulsions femtosecondes par un oscillateur Titane Saphir.
- L'amplification de ces impulsions par un amplificateur régénératif.
- La conversion de longueur d'onde vers l'infrarouge moyen grâce à un OPA (Amplificateur Paramétrique Optique).

3.2.1 Génération et amplification des impulsions femtosecondes

Les impulsions sont générées dans un oscillateur Ti : Saphir pompé par un laser solide doublé en fréquence (cristal de vanadate), lui même pompé par des diodes lasers fibrées. Ce laser de pompe délivre une puissance de 5 W à une longueur d'onde d'émission de

3.2. LA CHAÎNE LASER

	Oscillateur	Amplificateur
Puissance moyenne	840 mW	800 mW
Taux de répétition	76 MHz	1 kHz
Energie par impulsion	8 nJ	800 μ J
Longueur d'onde centrale	760-820 nm	760-820 nm
Largeur spectrale	13 nm	10,5 nm
Durée d'impulsions	80 fs	120 fs

TABLE 3.1 – Caractéristiques de l'oscillateur femtoseconde et de l'amplificateur régénératif.

532 nm. A la sortie de l'oscillateur, le faisceau a une énergie par impulsion de 8 nJ pour un taux de répétition de 76 MHz à une longueur d'onde centrale d'émission de 800 nm. Les impulsions sont ensuite amplifiées dans un amplificateur régénératif. L'idée consiste à augmenter l'énergie par impulsion en les piégeant dans une cavité et en les éjectant à un taux de 1 kHz (déclenchement contrôlé par des cellules de Pockels). Dans cette cavité, il y a un cristal de Ti : Saphir optiquement pompé par un laser solide (*YLF*). Les impulsions effectuent donc plusieurs passages dans cette cavité avant d'être éjectées. A chaque passage, elles sont amplifiées. A la sortie de cet amplificateur, le faisceau a une énergie par impulsion de 800 μ J. Les différentes caractéristiques du faisceau en sortie de l'oscillateur et de l'amplificateur sont résumées dans le tableau 3.1.

3.2.2 L'amplificateur paramétrique optique : OPA

Le principe de l'OPA moyen-infrarouge utilisé est représenté sur la figure 3.3. Il y a deux étapes pour la conversion de longueur d'onde. Dans un premier temps, une fraction du faisceau à 800 nm est prélevée pour générer un continuum de lumière blanche dans une lame de saphir. Ce continuum vient alors se superposer avec le faisceau à 800 nm dans un cristal de BBO (Beta Baryum Borate) présentant une importante susceptibilité non-linéaire d'ordre 2. Par amplification paramétrique en deux passages dans le cristal de BBO, il en résulte un faisceau dit "signal" accordable entre 1,1 et 1,6 μ m et un faisceau complémentaire dit "idler" accordable entre 1,6 et 2,6 μ m selon l'orientation du cristal. La conservation de l'énergie étant respectée : $\omega_{signal} + \omega_{idler} = \omega_{800nm}$. Dans la deuxième étape de l'OPA, ces deux faisceaux traversent un cristal de ThioGallate d'Argent $AgGaS_2$ dans lequel un processus de différence de fréquence (DFG) entre le signal et l'idler a lieu.

3.2. LA CHAÎNE LASER

Puissance moyenne	2-5 mW
Energie par impulsion	2-5 μ J
Plage d'accordabilité	2.9-10 μ m (1000-3500 cm^{-1})
Largeur spectrale	150 cm^{-1}
Durée d'impulsions	140 fs

TABLE 3.2 – Caractéristiques de l'amplificateur paramétrique optique OPA.

Il en résulte un faisceau dans l'infrarouge moyen accordable entre 2,9 et 10 μm . L'accordabilité s'effectue en tournant ce cristal AgGaS_2 et en changeant donc les conditions d'accord de phase. Les principales caractéristiques du faisceau en sortie d'OPA sont données dans le tableau 3.2.

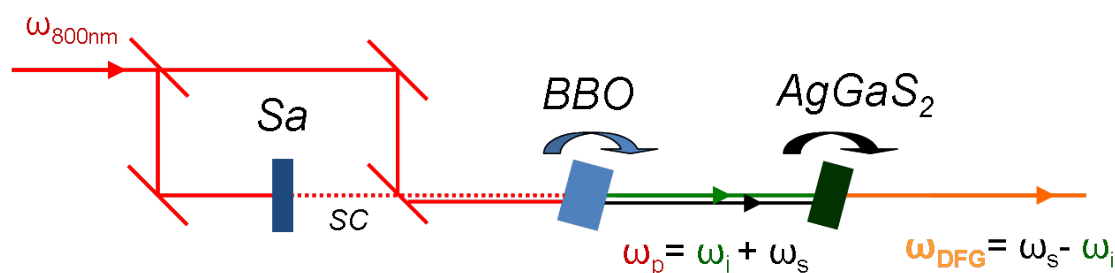


FIGURE 3.3 – **Schéma de principe de l'oscillateur paramétrique optique (OPA).** - SC : supercontinuum. Sa : lame de Saphir. La conversion vers l'infrarouge moyen se fait en deux étapes : une conversion paramétrique en deux passages dans un cristal de BBO et une différence de fréquences dans un cristal d' AgGaS_2 .

En pratique, quels sont les réglages sensibles de l'OPA et sur quels critères nous basons-nous pour considérer l'OPA comme *bien réglé* ?

Deux critères sont évalués : l'énergie par impulsion et la forme du spectre. Le premier est mesuré avec un mesureur de puissance calorimétrique. L'énergie par impulsion en est déduite en divisant cette puissance par le taux de répétition du laser. Pour regarder le spectre IR, nous utilisons une technique un peu spéciale mais bien pratique : la spectroscopie par Génération de Fréquence Somme (SFG) [77]. L'équipe qui est la principale utilisatrice de cette chaîne laser est experte dans ce domaine et sa mise en place est donc immédiate. On se référera à l'article [78] ou aux thèses de A. Ghalgaoui [76] et d'E. Bulard [79] pour une explication détaillée du dispositif utilisé à l'ISMO. Le principe est assez simple. Le faisceau IR est superposé avec un faisceau à 800 nm et les deux sont focalisés sur une surface

3.2. LA CHAÎNE LASER

de GaAs, matériau qui présente une importante susceptibilité non-linéaire d'ordre 2. Par un processus non-linéaire, il en résulte un faisceau ayant une fréquence égale à la somme des deux faisceaux incidents : $\omega_{SFG} = \omega_{IR} + \omega_{800nm}$. Ce faisceau est ensuite analysé dans un monochromateur fonctionnant dans le visible- proche infrarouge. Un spectre typique est présenté dans la figure 3.4. Les raies d'absorption sont celles de l'eau atmosphérique. La résolution spectrale effective est de l'ordre de 5 cm^{-1} ².

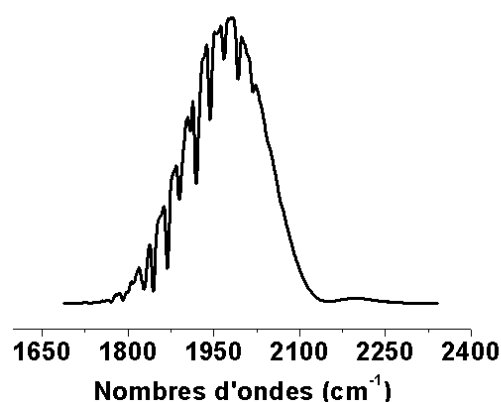


FIGURE 3.4 – **Spectre d'émission infrarouge en sortie de l'OPA mesuré par SFG.** - Le spectre, large de 150 cm^{-1} est centré sur 1980 cm^{-1} . Les raies d'absorption observées sont attribuées à l'eau atmosphérique.

La longueur d'onde centrale est déterminée par l'orientation du cristal d' $AgGaS_2$. La forme du spectre est très sensible au réglage du cristal de BBO. Même si l'on est certain de la longueur d'onde centrale et de la puissance du faisceau, la visualisation du spectre reste nécessaire pour s'assurer que la densité spectrale est correcte dans la zone de travail ($1980\text{-}2100 \text{ cm}^{-1}$). Un mauvais réglage du BBO peut engendrer un spectre en deux structures (deux lobes) et il nous est déjà arrivé que le "creux spectral" soit situé au centre de notre zone spectrale de travail !

3.2.3 Remarque sur le choix de la source infrarouge

Il existe plusieurs moyens de générer des impulsions lasers dans l'infrarouge moyen : OPA, OPO (Optical Parametric Oscillator), FEL (Free Electron Laser), etc. Le choix d'une

2. Dans la méthode SFG, la résolution spectrale effective est limitée par la largeur spectrale du faisceau visible. Celui ci est affiné par filtrage spatial grâce à une ligne 4f.

3.2. LA CHAÎNE LASER

technique particulière dépend de plusieurs paramètres : la plage d'accordabilité souhaitée, la largeur spectrale, la résolution temporelle, l'énergie requise par impulsions, etc. Il faut parfois prendre également en compte la disponibilité de ces sources ; l'utilisation de gros instruments tels un laser à électrons libres limite généralement le temps d'expérience à un ou deux mois par an. Notre équipe a travaillé pendant de nombreuses années avec le laser à électrons libre d'Orsay du CLIO (Centre Laser Infrarouge d'Orsay) [49] et avec un OPO ps non commercial développé par le laseriste André Peremans [53].

Le tableau 3.2.3 donne les caractéristiques globales des trois types de sources laser infrarouge ultracourts (ps-fs) disponibles à Orsay.

	OPA (ISMO)	OPO (ISMO)	FEL (CLIO)
Energie par impulsion	2-5 μJ	10 μJ	50 μJ
Plage d'accordabilité	2,9-10 μm	2,5-10 μm	5-100 μm
Largeur spectrale	150 cm^{-1}	2 cm^{-1}	30 cm^{-1}
Durée minimale d'impulsion	140 fs	10 ps	1 ps

Historiquement, les premiers échos de photons infrarouges ont été obtenus avec un FEL dans les années 90 [21]. Les OPA femtosecondes sont apparus plus tard et sont devenus aujourd'hui l'outil standard pour l'étude de la dynamique vibrationnelle infrarouge. A cause de la relation d'Heisenberg, un même laser ne peut satisfaire simultanément précision temporelle et bonne résolution spectrale. Selon les expériences, l'un ou l'autre de ces critères est privilégié. Par exemple, une bonne résolution spectrale est nécessaire pour des expériences d'excitation sélective. Les FEL et OPO cités ont certes une meilleure résolution spectrale que les OPA mais l'utilisation de filtres spectraux (généralement des Fabry Pérot) permet de palier ce problème. Dans les expériences présentées dans ce travail, le choix d'une source femtoseconde repose sur plusieurs critères : la disponibilité de la source, l'importante largeur spectrale nécessaire pour l'excitation simultanée de plusieurs modes de vibration et la bonne résolution temporelle nécessaire à l'étude de dynamiques aux temps courts de l'ordre de la ps.

3.3 Enregistrement des échos de photons infrarouges

3.3.1 Considérations expérimentales

Dans cette section, je vais détailler le montage que nous avons mis en place pour générer et enregistrer les échos de photons stimulés. Cette technique étant un mélange à quatre ondes dégénéré, trois impulsions sont nécessaires pour générer le signal d'écho de photons (la quatrième onde). La figure 3.5 illustre l'ensemble du trajet optique, de la source laser jusqu'au système d'acquisition. A la sortie de l'OPA, le faisceau traverse un télescope formé d'un miroir sphérique de focale 1 m et d'une lentille en fluorine de même focale placée à environ 2 m du miroir sphérique. Ce système, optimisé de manière empirique sert à compenser la divergence du laser. Le faisceau est ensuite séparé en deux par une lame séparatrice en ZnSe. Un des deux faisceaux est encore séparé en deux parties par une deuxième lame séparatrice. Ces deux derniers faisceaux traversent ensuite chacun une ligne à retard. Cet élément consiste en un coin de cube monté sur une platine de translation. L'intérêt du coin de cube est que les rayons réfléchis sont parallèles aux rayons incidents quel que soit l'angle d'incidence. Les platines de translation peuvent se déplacer sur une distance d'environ 7 cm, ce qui correspond à un retard optique de 450 ps.

Les trois faisceaux sont ensuite réunis pour former un profil transverse en forme de triangle rectangle isocèle. Ce type de configuration est connu sous le nom de "boxcar-geometry". Par les conditions d'accord de phase (relation 2.17), le signal d'écho est produit dans la direction correspondant au quatrième sommet du carré formé par ces faisceaux (cf figure 3.6). Cette configuration présente l'avantage de conserver la norme du signal. On montre aisément que dans ce cas là, la relation 2.17 implique que $|\vec{k}_s| = |\vec{k}_i|$ ($i = 1, 2, 3$). Les trois faisceaux sont focalisés sur l'échantillon grâce à un miroir parabolique hors axe 90° recouvert d'un substrat d'or et de longueur focale réfléchie 15 cm. Le choix d'un miroir parabolique plutôt qu'une lentille pour focaliser le faisceau s'explique par l'absence d'aberrations et de dispersion chromatique. Un deuxième miroir identique est placé 15 cm après l'échantillon afin de recollimater les faisceaux et les rendre à nouveau parallèles. Un iris est placé dans la direction de l'écho de photons pour bloquer les trois autres faisceaux. Le signal est enfin focalisé sur un détecteur MCT (Mercure Cadmium Tellure, HgCdTe, *OPTILAS HCT-1000-B*) par un miroir parabolique hors axe 60° de distance focale réfléchie 10 cm. Ce détecteur refroidi à l'azote liquide est relié à un amplificateur

3.3. ENREGISTREMENT DES ÉCHOS DE PHOTONS INFRAROUGES

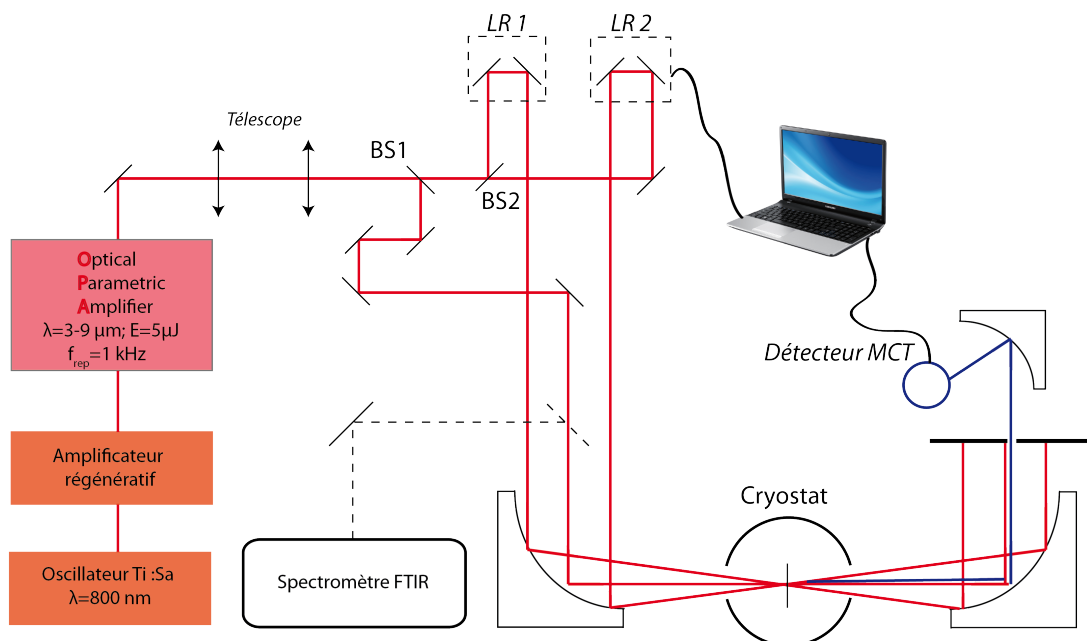


FIGURE 3.5 – **Montage optique pour l’obtention des échos de photons.** - A partir de l’OPA, le faisceau est divisé en trois à l’aide de deux lames séparatrices (BS pour *Beam Splitter*). Deux lignes à retard (LR) permettent de contrôler le retard optique entre les impulsions. Les faisceaux sont focalisés sur l’échantillon pour produire le signal d’écho de photons. Celui ci est récolté par un détecteur MCT puis numérisé.

3.3. ENREGISTREMENT DES ÉCHOS DE PHOTONS INFRAROUGES

électronique et le signal est envoyé vers un oscilloscope numérique *LeCroy Wavejet 334* (350 MHz). Un système d'acquisition piloté par le logiciel *Labview* permet l'enregistrement du signal synchronisé avec le déplacement des platines. Le programme d'acquisition a été développé par M. Broquier à l'ISMO et actualisé par le service électronique du laboratoire. Les platines de translation se déplacent en mode continu à une vitesse de 0,07 mm/s (500 fs/s). Pour chaque position des platines, nous réalisons une moyenne de 32 coups avec l'oscilloscope.

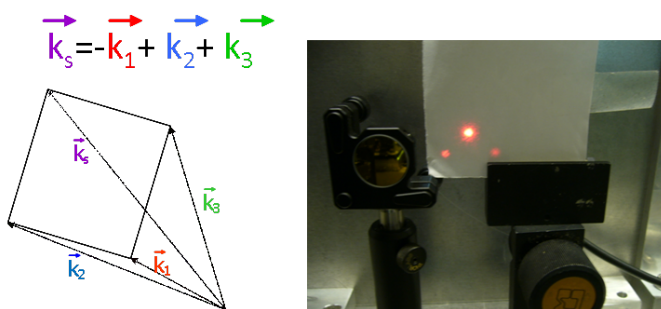


FIGURE 3.6 – **Configuration spatiale des trois faisceaux en géométrie "boxcar".** - Les trois faisceaux incidents forment un triangle rectangle isocèle et le signal d'écho est généré dans une direction telle que les 4 faisceaux passent par les quatre sommets d'un carré. A droite, photographie de la projection sur un écran des trois faisceaux (avec un laser He-Ne) formant le triangle isocèle rectangle.

En pratique nous utilisons un laser He-Ne visible (632,8 nm) pour effectuer les réglages optiques. Le faisceau infrarouge (invisible) est ensuite superposé à ce faisceau visible avant la première lame séparatrice. Un miroir escamotable permet de laisser passer un faisceau ou un autre. Au niveau de l'échantillon, il faut s'assurer de la superposition spatiale et temporelle des impulsions femtosecondes :

- La superposition spatiale au point focal du miroir parabolique est immédiate pourvu que les trois faisceaux se propagent de manière parallèle et qu'ils arrivent sur le miroir parabolique avec un angle d'incidence de 90° . Néanmoins, pour le vérifier, nous plaçons au point focal un "pinhole" (petit trou) de diamètre $300 \mu\text{m}$. Le recouvrement spatial est confirmé si les trois faisceaux traversent simultanément ce pinhole.
- La superposition temporelle est un peu plus délicate à déterminer. Rappelons que la durée d'une impulsion est d'environ 150 fs et que le temps séparant deux impulsions est de 1 ms ! Deux méthodes ont été mises en place pour déterminer ce que

l'on appelle le "zéro temporel", c'est à dire le retard temporel qu'il faut imposer à la ligne à retard pour que les impulsions se recouvrent deux à deux. La première méthode fait appel au faisceau idler généré par l'OPA et qui n'a pas subi la DFG. Ce faisceau est dans l'infrarouge moyen et est beaucoup plus intense que le signal moyen infrarouge que nous utilisons (environ 30 mW contre 3 mW). De plus, il est observable sur une carte fluorescente ce qui n'est pas le cas du faisceau infrarouge moyen. Nous avons focalisé les faisceaux deux à deux dans une lame d'épaisseur 3 mm en ZnSe, matériau présentant une importante susceptibilité non-linéaire d'ordre 2. Par conséquent, il est très facile d'observer la génération de seconde harmonique (SHG). Tant que les faisceaux ne se superposent pas encore temporellement, seuls les signaux de SHG correspondant à chaque faisceau sont visibles. En revanche, lorsque le retard optique entre les deux impulsions est nul, un nouveau signal SHG apparaît entre les deux faisceaux (faisceau en pointillé sur la figure 3.7 à gauche). Ce faisceau idler est à peu près colinéaire au faisceau DFG. A cause d'une différence de vitesse de groupe, il y a un léger temps de retard entre les deux faisceaux mais ce n'est pas important car la détermination du zéro temporel est relative, elle ne dépend que du retard entre deux faisceaux (autrement dit, la position du zéro temporel déterminée avec l'idler est identique pour le faisceau moyen infrarouge). La deuxième méthode n'utilise que le faisceau infrarouge moyen (DFG). Il s'agit d'observer des interférences temporelles entre les faisceaux deux à deux en balayant le retard optique induit par la ligne à retard. C'est en quelque sorte une autocorrélation d'ordre 1. Le contraste d'interférence n'est pas très fort car les faisceaux ne sont pas colinéaires. En pratique, nous plaçons le pinhole au point focal du premier miroir parabolique afin de réaliser un trou source très diffusant. Un iris bien fermé situé devant le détecteur permet de sélectionner une direction parmi toutes les directions de lumière diffusée. En son absence, le contraste d'interférence est très mauvais. Voici un exemple de ce signal d'interférences sur la figure 3.7 à droite. Cette seconde méthode est beaucoup plus précise que la première mais elle nécessite d'avoir une estimation approximative de la position du "zéro" car le signal d'interférences est faible et difficile à détecter. Nous avons utilisé la méthode SHG lors de la mise en place du montage et la méthode des interférences temporelles au quotidien. D'un jour à l'autre, la position du zéro temporel change peu (quelques centaines de fs au maximum) et il est très facile de retrouver le réglage optimal.

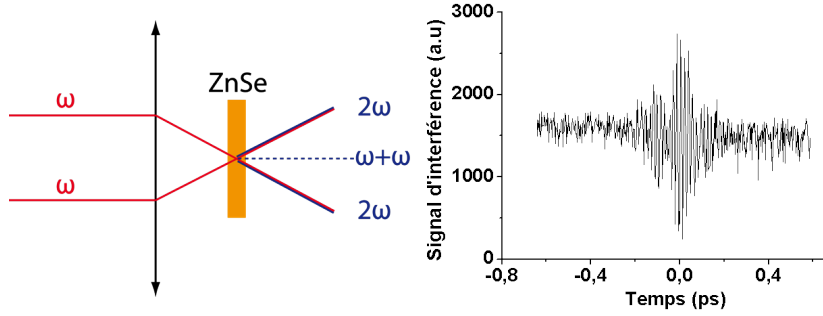


FIGURE 3.7 – **Détermination du recouvrement temporel.** - A gauche : Génération de seconde harmonique par la lame de ZnSe. Lorsque les deux faisceaux se recouvrent temporellement dans la lame, un signal de seconde harmonique issu de la somme des fréquences des deux faisceaux apparaît. A droite : Figure d'interférences temporelles. Le balayage du retard optique entre deux faisceaux donne lieu à une figure d'interférences temporelles. Le pas d'échantillonnage temporel est de 20 fs.

Un deuxième détecteur MCT est placé sur le montage. Il mesure l'évolution de l'intensité laser grâce à une fuite issue de la réflexion de la lentille du télescope. Cette référence permet de contrôler les dérives d'intensité du laser au cours de l'acquisition. En effet, au cours de la journée, l'intensité du laser peut dériver lentement (sur une échelle de la minute à la dizaine de minutes) ou présenter des phases de fortes fluctuations. L'acquisition d'un signal de référence ne sert en rien à normaliser le signal d'écho mais à valider la qualité d'un signal. Un signal enregistré avec une intensité diminuant de moitié entre le début et la fin de l'acquisition n'a aucun sens ! La normalisation est difficile car le signal d'écho de photons est un signal non-linéaire d'ordre 3, proportionnel au cube de l'intensité laser. De plus, il se superpose à un fond dû à la diffusion des faisceaux incidents, qui lui est proportionnel à l'intensité laser. Une autre dérive, plus difficile à caractériser en direct est celle relative à un changement de "pointé" du laser, un changement de position du faisceau. Ce genre de problème est généralement lié à des dérives thermiques ou à des fluctuations de masses d'air.

3.3.2 Considérations théoriques

Au chapitre 2, nous avons défini le temps τ comme le temps entre les impulsions \vec{k}_1 et \vec{k}_2 et le temps T le temps entre les impulsions \vec{k}_2 et \vec{k}_3 pour les chemins rephasants et entre les impulsions \vec{k}_1 et \vec{k}_3 pour les chemins non rephasants. Dans notre dispositif ex-

3.3. ENREGISTREMENT DES ÉCHOS DE PHOTONS INFRAROUGES

périmental, pour enregistrer des échos de photons stimulés, le temps entre les impulsions \vec{k}_2 et \vec{k}_3 est fixé à une valeur \bar{T} qui n'a pas tout à fait la même signification que le temps T . Pour les chemins rephasants, $\bar{T} = T$ mais pour les chemins non rephasants, $\bar{T} = T - |\tau|$. Les séquences temporelles correspondantes sont représentées sur la figure 3.8. L'expression de la cohérence au troisième ordre pour un système à deux niveaux n'est donc plus équivalente pour les chemins rephasants et non rephasants (expression 2.18). On a ainsi :

$$\rho_{01}^{(3)}(t, \tau > 0, T) \propto e^{-\frac{t+\tau}{T_2}} e^{-i\omega_0(t-\tau)} (e^{-\frac{T}{T_1}} + e^{-\frac{T}{T_g}}) \text{ pour les chemins rephasants} \quad (3.1)$$

$$\rho_{01}^{(3)}(t, \tau < 0, T) \propto e^{-\frac{t+\tau}{T_2}} e^{-i\omega_0(t+\tau)} (e^{-\frac{T-|\tau|}{T_1}} + e^{-\frac{T-|\tau|}{T_g}}) \text{ pour les chemins non rephasants} \quad (3.2)$$

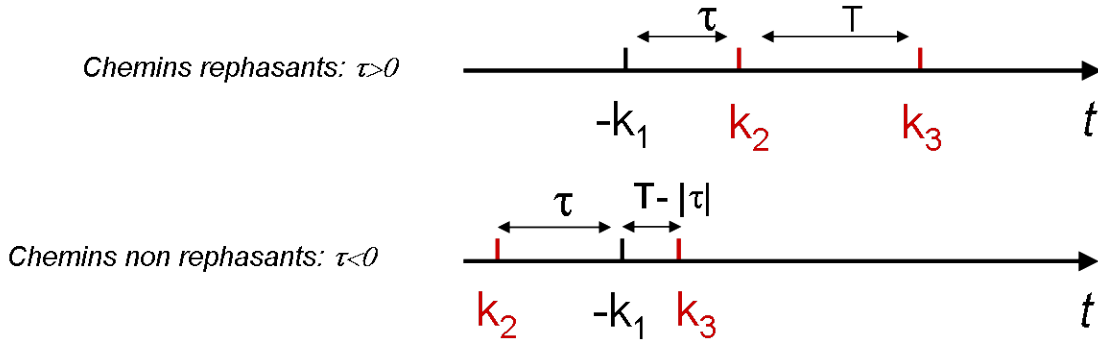


FIGURE 3.8 – Séquence temporelle des trois impulsions pour les diagrammes rephasants et non rephasants pour un écho de photons stimulé dans la configuration de notre expérience. - L'impulsion \vec{k}_3 arrive toujours en dernier sur l'échantillon. Le temps \bar{T} entre les impulsions \vec{k}_2 et \vec{k}_3 est fixé. On balaye le temps τ entre les deux premières impulsions.

Généralement, le temps de relaxation des populations est plus grand que le temps τ , ce qui nous autorise à considérer que $\bar{T} = T$ pour les chemins non rephasants. Dans la suite de ce manuscrit, nous considérerons toujours le temps T entre les impulsions \vec{k}_2 et \vec{k}_3 . Nous avons tout de même pris en compte cette correction pour les chemins non rephasants dans la modélisation de nos signaux.

Dans la pratique, l'enregistrement d'un écho stimulé se fait en balayant le temps τ en gardant T fixé. Cela revient donc à balayer le retard optique associé à \vec{k}_1 . Dans notre dispositif, ce sont les faisceaux \vec{k}_2 et \vec{k}_3 qui passent par les platines de translation ; les échos stimulés sont donc enregistrés en faisant se déplacer simultanément les deux platines de

3.3. ENREGISTREMENT DES ÉCHOS DE PHOTONS INFRAROUGES

translation tout en maintenant constant le retard entre elles. Pour accéder au temps de relaxation des populations, il faut balayer le temps T à τ fixé. Cela se fait en maintenant constant le retard τ entre \vec{k}_2 (ou \vec{k}_3) et \vec{k}_1 et en balayant le retard de \vec{k}_3 .

Remarque : La présence de deux platines de translation dans notre montage est très intéressante dans le sens où un même dispositif permet la mesure du temps de relaxation des populations ou du temps de déphasage, selon le retard T ou τ balayé. Dans des expériences passées [30] deux dispositifs étaient nécessaires pour accéder à ces deux mesures. La mesure du temps de déphasage se faisait en condition d'échos à deux impulsions. La configuration adoptée correspondait aux conditions d'accord de phase : $\vec{k}_s = 2\vec{k}_2 - \vec{k}_1$. Cette configuration pouvait mener soit à des échos à deux impulsions, soit à des échos stimulés à délai T fixé³ et impossible à modifier. Dans la méthode développée dans le cadre de ma thèse, ce temps T peut être modifié entre 0 et 400 ps.

La mesure du temps de relaxation se faisait, elle, par des mesures de type pompe sonde. Dans la même configuration, le faisceau \vec{k}_2 faisait office de pompe et le faisceau \vec{k}_1 de sonde. Dans cette méthode, la pompe sature la transition et on mesure grâce à un monochromateur la "déplétion" de la sonde. Ce type de mesure présente le gros inconvénient de ne pas être sur fond noir. La méthode développée dans ce travail présente l'avantage de pouvoir enregistrer des signaux de type pompe-sonde sur fond noir.

3. Les FEL et OPO utilisés dans les expériences d'échos de photons ont la particularité d'avoir une structure temporelle en séquences de macropulses contenant des micropulses. Pour le FEL de CLIO (Centre Laser Infrarouge d'Orsay, où se sont faites les premières expériences d'échos de photons infrarouges à Orsay), les micropulses au nombre de 625 par macropulses sont espacés de 16 ns et les macropulses sont séparés de 40 ms. Le temps T est alors fixé par le temps séparant deux micropulses : $T=16$ ns.

3.3. ENREGISTREMENT DES ÉCHOS DE PHOTONS INFRAROUGES

Chapitre 4

Dynamique vibrationnelle du tungstène-hexacarbonyle

Cette section est consacrée à la présentation et à l'analyse des résultats expérimentaux obtenus sur le tungstène-hexacarbonyle. Cette molécule nous a servi de sonde, de système test pour caractériser l'influence de l'environnement sur la dynamique vibrationnelle. Dans un premier temps, la molécule a été étudiée en solution à température ambiante. Puis nous l'avons isolée dans divers environnements cryogéniques tels que des matrices d'azote, de méthane, de méthane deutéré, de tétrafluorométhane et de gaz rares. Les travaux présentés ici sont un approfondissement des travaux préliminaires de la dynamique vibrationnelle de $\text{W}(\text{CO})_6$ en matrices cryogéniques publiés dans l'article [31].

4.1 Dynamique vibrationnelle en solution

Bien que cela ne soit pas le sujet central de notre étude, il nous a semblé nécessaire de présenter les résultats obtenus au laboratoire sur la dynamique vibrationnelle de $\text{W}(\text{CO})_6$ en solution de tétrachlorométhane CCl_4 . L'intérêt de l'utilisation d'une telle solution est double. D'une part, nous nous en servons comme d'un échantillon test à chaque début de sessions d'expériences pour optimiser le signal d'écho, les réglages optiques, la stabilité de l'OPA, etc. D'un autre côté, l'étude de la dynamique vibrationnelle de $\text{W}(\text{CO})_6$ en solution de CCl_4 peut s'avérer très intéressante. Une étude comparée entre la dynamique en solution et la dynamique en matrice cryogénique est en effet nécessaire pour comprendre les effets d'environnement.

4.1.1 Spectroscopie d'absorption et considérations structurales

La molécule de tungstène-hexacarbonyle adopte en phase gazeuse une géométrie octaédrique appartenant au groupe ponctuel de symétrie O_h . La molécule présente $3n-6 = 33$ ($n=13$ étant le nombre d'atomes) modes normaux de vibration. Nous allons seulement nous intéresser aux modes correspondant aux vibrations des groupements carbonyles. Les trois modes faisant intervenir les CO sont un mode de symétrie A_{1g} totalement symétrique et donc inactif en infrarouge, un mode de symétrie E_g doublement dégénéré inactif en infrarouge mais actif en Raman et enfin un mode actif en infrarouge de symétrie T_{1u} triplement dégénéré. L'énergie de ce mode a été mesurée en phase gazeuse à 1998 cm^{-1} [80]. Les modes E_g et A_{1g} ont une énergie supérieure de 21 et 126 cm^{-1} respectivement. En phase liquide, la molécule conserve sa symétrie O_h et l'énergie de vibration du mode T_{1u} est abaissée. Dans CCl_4 , par exemple, sa fréquence de vibration est égale à 1980 cm^{-1} . Cette bande d'absorption est bien isolée spectralement des modes de plus basse énergie. En solution de CCl_4 [81], les fréquences de vibrations des modes de pliage W-C-O sont de 480 et 584 cm^{-1} , celles du mode d'élongation W-C sont de 376 et 430 cm^{-1} et celle du mode de pliage C-W-C sont de 107 cm^{-1} . Nous avons dilué la molécule dans une solution de CCl_4 . Ce solvant apolaire a l'avantage de présenter une large zone de transparence spectrale autour de la zone d'absorption des carbonyles. Il n'y a donc pas de possibilités de transferts d'énergie entre la molécule et le solvant et on peut donc considérer que la molécule est étudiée dans un environnement inerte. La concentration typique est de $3.10^{-6}\text{ mol.mL}^{-1}$. On présente dans la figure 4.1 le diagramme d'énergie en phase gazeuse [80] et un spectre infrarouge en solution de CCl_4 obtenu au laboratoire. Nous présentons de plus une représentation des mouvements atomiques associés au mode de vibration T_{1u}^1 .

Le mode de vibration T_{1u} présente un moment dipolaire de transition dont la norme est exceptionnellement élevée $\mu=1\text{ D}$! Pour donner un élément de comparaison, le moment dipolaire de transition de la vibration asymétrique du dioxyde de carbone est de $0,38\text{ D}$. Essayons de comprendre cette différence. Le mode de vibration T_{1u} est triplement dégénéré. Il correspond à la vibration des trois paires de CO. La valeur de son moment dipolaire est donc égale à la norme de la somme vectorielle des moments associés aux paires de CO. Ainsi, dans le référentiel de la molécule :

1. Reproduit d'après [28] avec l'autorisation de "American Association for the Advancement of Science"

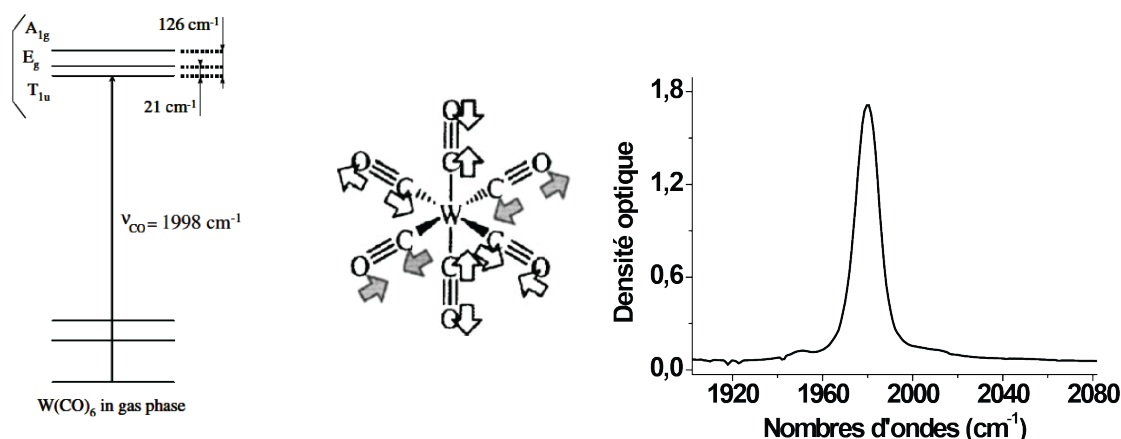


FIGURE 4.1 – **Diagramme d'énergie, schéma et spectre d'absorption infrarouge de $W(CO)_6$ dans la région des élongations CO.** - A gauche, diagramme d'énergie en phase gazeuse de $W(CO)_6$. Au milieu, représentation des mouvements atomiques associés au mode de vibration T_{1u} (d'après [28]). A droite, spectre d'absorption de $W(CO)_6$ en solution de CCl_4 . La bande vibrationnelle centrée sur 1980 cm^{-1} correspond au mode triplement dégénéré d'élongation CO de symétrie T_{1u} .

$$|\vec{\mu}_{T_{1u}}| = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}$$

Les moments dipolaires dans chaque direction sont égaux, de par la haute symétrie de la molécule. La norme du moment dipolaire de transition s'écrit donc dans chaque direction :

$$\mu_x = \frac{\mu_{T_{1u}}}{\sqrt{3}} = 0,58\mu_{T_{1u}} = 0,58D$$

C'est cette valeur que l'on peut directement comparer au moment dipolaire du mode asymétrique de CO_2 , soit $0.38D$. L'augmentation du moment dipolaire des métaux-carbonyles provient du phénomène dit de "backbonding" entre une orbitale inoccupée π^* du groupement carbonyle et une orbitale d de l'atome métallique [1]. La grande valeur du moment dipolaire de transition est donc causée d'une part par le grand nombre de groupements CO dont le mouvement collectif participe à augmenter la réponse infrarouge et à la présence d'un atome central métallique qui polarise la liaison CO.

4.1.2 Dynamique vibrationnelle

La dynamique vibrationnelle de $\text{W}(\text{CO})_6$ en solution a été intensivement étudiée dans les années 1990 et 2000 en utilisant, la plupart du temps, un laser à électrons libres (FEL) infrarouge picoseconde. La molécule a été étudiée dans plusieurs solvants, mais le temps de déphasage du mode T_{1u} de $\text{W}(\text{CO})_6$ dans CCl_4 n'avait jamais été mesuré auparavant à cause de la limite de résolution temporelle des FEL, qui est supérieure à la picoseconde. En revanche, le temps de relaxation des populations de la transition avait déjà été mesuré et la valeur que nous avons obtenue dans nos expériences est en concordance avec les résultats de la littérature [21; 19]. Je présente sur la figure 4.2 deux signaux permettant de remonter au temps de relaxation des populations T_1 et au temps de déphasage T_2 de la transition.

La mesure du temps de relaxation des populations $S(T)$ se fait en balayant le retard T entre la deuxième et la troisième impulsion. Afin d'optimiser l'intensité du signal, le retard τ entre les deux premières impulsions est fixé à zéro. On sonde donc l'évolution du réseau de population créé par les deux premières impulsions. Ce signal comporte quatre phases. Pour les valeurs négatives de T telles que $|T| > \gamma_{abs}^{-1}$ (inverse de la largeur spectrale), il n'y a pas de réponse non-linéaire et le signal mesuré est seulement dû à la diffusion des faisceaux individuels (bruit de fond). La "montée" du signal est liée à l'inverse de la largeur spectrale (voir section 2.2.3)². Lorsque les trois faisceaux se recouvrent, il y a pendant un temps très court un "spike" très intense dont l'explication ne fait pas consensus. On l'appelle habituellement un "artefact cohérent" [82; 83]. Enfin, pour les valeurs positives de T (correspondant à la séquence d'impulsions $\vec{k}_1, \vec{k}_2 / \vec{k}_3$), le signal présente une décroissance longue à caractère mono-exponentiel. Pour un système à deux niveaux, ce signal peut être ajusté par l'expression 2.23 qui prend en compte la relaxation de l'état excité (selon le temps T_1) et la repopulation de l'état fondamental (selon le temps T_g). Le signal ne semble pas présenter une double dynamique. Cela signifie que soit $T_1 = T_g$, soit $T_1 < T_g$ mais que les temps sont trop longs pour que le signal porte la trace des deux contributions. L'analyse de cette décroissance donne un temps T_1 de 800 ± 100 ps, en accord avec les travaux antérieurs [21], [19]. Nous discuterons du mécanisme de la relaxation dans la section 4.6.2.

2. Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe 2.3.3, à cause du deuxième niveau excité, cette séquence d'impulsions peut donner lieu à des chemins supplémentaires que nous ne considérerons pas ici mais que l'on peut trouver dans la référence [69]

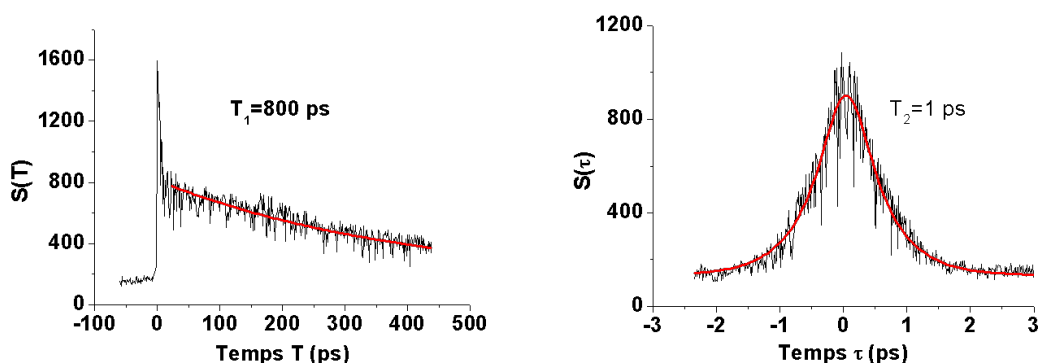


FIGURE 4.2 – Mesure du temps de relaxation des populations de W(CO)_6 (à gauche) et du temps de déphasage (à droite) en solution de CCl_4 . - Un ajustement mono-exponentiel de la décroissance du signal $S(T)$ donne une valeur égale à $T_1 = 800 \pm 100$ ps. Le temps de déphasage est déterminé par l'expression 2.25 à partir du signal $S(\tau)$: $T_2 = 1 \pm 0,1$ ps.

Pour accéder à la mesure du temps de déphasage $S(\tau)$, il faut faire varier l'autre retard optique, c'est à dire le délai τ entre les deux premières impulsions, à T fixé. Si T est égal à 0 ps, on est dans une configuration équivalente à un écho de photons à deux impulsions. S'il est supérieur à 0 ps, on parle alors d'échos stimulés. Dans le signal que nous présentons dans la figure 4.2, le temps T est fixé à 5 ps. Ce signal est symétrique autour du délai nul, ce qui nous renseigne sur la nature de l'élargissement spectral de la bande vibrationnelle. D'après l'analyse menée au paragraphe 2.2.2, il est purement homogène. Ce signal a été ajusté par l'expression 2.25, convoluée par une fonction Gaussienne (expression 2.31) afin de prendre en compte la durée non nulle des impulsions femtosecondes. Le temps de déphasage obtenu est de $T_2 = 1 \pm 0,1$ ps, valeur très courte et mesurée pour la première fois.

Pour confirmer que l'élargissement est homogène, il faut comparer cette valeur à l'élargissement spectral donnée par le spectre d'absorption infrarouge. Sa largeur à mi hauteur est de 11 cm^{-1} . D'après la relation 1.1, un temps de déphasage de 1 ps correspond à une largeur homogène de $10,5 \text{ cm}^{-1}$. L'adéquation entre ces deux valeurs confirme que l'élargissement est purement homogène. On peut également remarquer que la grande différence d'ordre de grandeur entre les valeurs de T_2 et de T_1 est la preuve que le déphasage est seulement causé par la décohérence de la transition (voir la relation 1.1). Autrement dit $T_2 = T_2^*$, le temps de déphasage est égal au temps de déphasage pur.

Solvant	T ₂ (ps)	T ₁ (ps)
2-méthylpentane	6,4	150
2-Méthyltétrahydrofurane	3,5	80
di-Butylphthalate	13	?
n-Hexane	?	140
tétrachlorométhane	1	800

TABLE 4.1 – Temps de déphasage et de relaxation des populations de W(CO)₆ dans différents solvants (d'après nos expériences et [31]).

4.1.3 Comparaison avec la dynamique vibrationnelle dans d'autres solvants

La dynamique vibrationnelle de W(CO)₆ en solution a beaucoup été étudiée dans les années 1990 par le groupe de Fayer et al. [84; 85; 86; 29]. Le tableau 4.1 construit à partir de nos expériences et des données de la littérature synthétise les temps de déphasage et de relaxation des populations du mode T_{1u} dans différents solvants à 300 K.

Nous verrons dans la section 4.6.2 que les mécanismes responsables de la relaxation vibrationnelle peuvent être intramoléculaires (relaxation vers des modes de plus basse énergie de la molécule) et/ou intermoléculaires (transferts d'énergie vers le solvant). La valeur de T_1 varie lorsque l'on change la nature du solvant parce que les modes de vibration des molécules constituant le solvant sont différents. Une étude comparative de la relaxation de W(CO)₆ dans différents solvants peut être trouvée dans les références [22] et [86]. Pour qu'il y ait transfert d'énergie vers le solvant, il faut que le mode de vibration de W(CO)₆ soit résonnant avec un mode ou une combinaison de modes de vibration des molécules du solvant. Les auteurs invoquent également l'éventuelle contribution d'un "phonon du solvant"³, un mode de vibration collectif des constituants du solvant. Le temps de relaxation de W(CO)₆ est très long dans CCl₄ car les modes de vibration CCl₄ sont très éloignés en énergie de ceux d'élongation CO de W(CO)₆. Les transferts intermoléculaires sont ainsi très peu efficaces [22].

Il est curieux de remarquer que c'est dans ce solvant CCl₄ que le temps de déphasage le plus court a été enregistré. La raison provient certainement de la haute symétrie des molécules de CCl₄ (qui peuvent être assimilées à des sphères) dont la rotation entraîne

3. Cette expression est à considérer avec prudence car le terme "phonon" est généralement réservé à la phase solide.

de rapides fluctuations ; la nature homogène de l'élargissement spectral s'explique par le phénomène de *motional narrowing* (affinement causé par les mouvements du solvant ; une analyse de ce phénomène sera proposée dans la section 4.6.3.2).

4.2 Dynamique vibrationnelle en matrice d'azote

4.2.1 Analyse du spectre d'absorption

Le spectre d'absorption infrarouge dans la région des élongations des carbonyles est assez différent de celui observé en solution puisqu'il présente une structure (figure 4.3). Les distances interatomiques de $W(CO)_6$ ont été calculées à 0,207 nm pour la liaison W-C et à 0,116 nm pour la liaison C-O [87]. L'angle formé par les atomes W-C-O est égal à 180° . En prenant en compte le rayon atomique des atomes d'oxygènes 0,06 nm, on estime que la molécule de $W(CO)_6$ peut être contenue dans une sphère de diamètre 0,78 nm. Or, dans un cristal parfait d'azote, la distance entre plus proches voisins est de 0,4 nm. L'impureté prend donc la place de plusieurs molécules dans le cristal créant ainsi une déformation locale. Il n'est donc pas surprenant d'avoir en matrice une levée de dégénérescence du mode de vibration T_{1u} , triplement dégénéré en phase gazeuse ou en solution, et donc d'observer plusieurs bandes de vibration. Il faut également s'attendre à ce que la molécule puisse occuper plusieurs sites cristallographiques différents.

Le spectre peut être décomposé en quatre bandes principales. Les bandes 1 et 3 sont dans l'épaule de la bande 2 tandis que la bande 4, de plus haute énergie, est plus isolée. On notera que le spectre présente une bande très faible centrée sur 1950 cm^{-1} (non représentée ici, voir l'article [31]). Elle est attribuée au mode d'élongation CO de l'espèce isotopique $W(^{13}CO)(^{12}CO)_5$. La concentration de cette espèce est inférieure à 1,1 %, en accord avec l'abondance isotopique naturelle du ^{13}C . Dans la suite, on ne considérera pas cette espèce de concentration négligeable.

Un ajustement nous permet de remonter aux trois paramètres nécessaires à la caractérisation des bandes vibrationnelles : la position, la largeur spectrale et l'intensité (ou l'aire, l'absorbance intégrée). Nous avons essayé plusieurs profils de raie : le profil Gaussien ne convient pas du tout et le profil de Voigt donne une contribution Gaussienne négligeable. Le profil le plus adapté se trouve être le profil Lorentzien. Une unique Lorentzienne est suffisante pour ajuster le profil des bandes 1 et 2. Ce n'est pas le cas pour les bandes 3 et

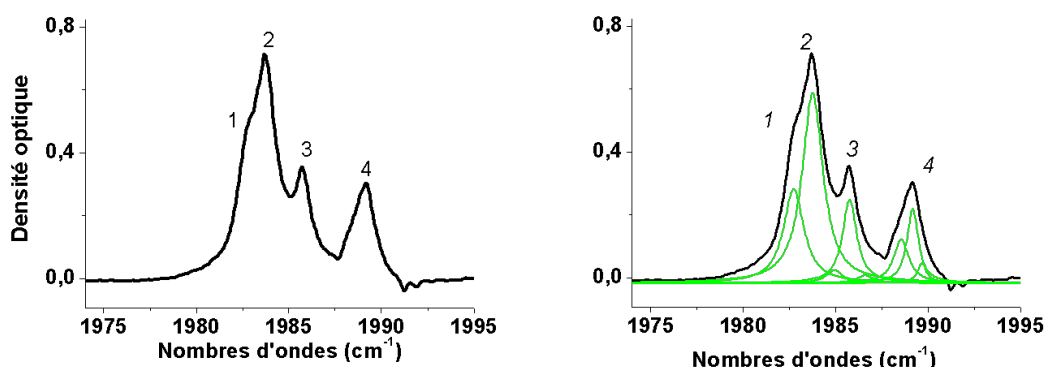


FIGURE 4.3 – Spectre d'absorption infrarouge de W(CO)_6 en matrice d'azote à 20 K.
- A droite : ajustement des bandes 1 et 2 par des Lorentziennes ; ajustement des bandes 3 et 4 par trois Lorentziennes.

Bande	Position (20 K) (cm^{-1})	Aire (20 K) (cm^{-1})
1	1982,8	$0,60 \pm 0,05$
2	1983,8	$1,30 \pm 0,09$
3	1985,7	$0,48 \pm 0,19$
4	1989,1	$0,48 \pm 0,16$

TABLE 4.2 – Positions des bandes vibrationnelles de W(CO)_6 dans la région des élongations CO en matrice d'azote à 20 K.

4. Pour remonter à leurs paramètres (aire, notamment), nous les avons ajustées par trois Lorentziennes : une centrale et deux épaulements. L'aire des bandes 3 et 4 est alors égale à la somme des aires des sous-bandes. Cette correction est légère pour la bande 3 mais indispensable pour la bande 4. Cette modélisation n'est peut être pas justifiée physiquement mais elle reproduit très bien le profil spectral. Le tableau 4.2 donne les positions et les aires des quatre bandes du spectre à la température de dépôt de la matrice, 20 K pour un échantillon donné.

A l'incertitude près, les aires des bandes 1, 3 et 4 sont identiques comparées à celle de la bande 2. On peut donc supposer que cette bande 2 joue un rôle particulier vis à vis des trois autres. Afin d'avoir d'autres informations en vue de l'interprétation de ce spectre, nous avons réalisé une étude en température du spectre d'absorption sur un même échantillon entre 6 et 22 K. Pour chaque température, nous avons relevé l'aire, la position et la largeur spectrale de chaque bande. L'aire des quatre bandes n'évolue pas en fonction

de la température et nous n'avons pas remarqué de changements du profil spectral après un recuit. Un recuit correspond à une élévation de la température jusqu'à 24 K, une attente de 10 min, puis une redescente à 20 K. Si certains sites sont instables, il peut arriver qu'il y ait une réorganisation du réseau favorisant ainsi certains sites par rapport à d'autres. La structure observée n'est donc pas métastable.

La figure 4.4 illustre l'évolution en température des largeurs spectrales (à mi hauteur) des quatre bandes entre 6 et 22 K. Les largeurs des bandes 3 et 4 restent constantes vis à vis de la température et leurs largeurs sont respectivement égales à $1,05 \pm 0,05$ et $1,3 \pm 0,1$ cm^{-1} . La bande 1 semble légèrement s'élargir en descendant en température mais cette variation est très proche de l'erreur de mesure. Il est possible que cette évolution "apparente" en température soit en réalité due au fait que le profil Lorentzien ne soit pas parfaitement adapté pour ajuster les bandes spectrales. On considérera une largeur spectrale moyenne pour cette bande 1 égale à $1,3 \pm 0,11$ cm^{-1} . La bande 2, en revanche, s'affine considérablement lors de la descente en température comme le montre la comparaison entre un spectre à 22 K et un spectre à 6 K (partie gauche de la figure 4.4) ; entre ces deux températures, la largeur spectrale de la bande 2 passe de 1,4 à 0,7 cm^{-1} . Notons que toutes ces observations sont réversibles avec la température ce qui signifie que les observations décrites ne sont pas dues à des effets de réorganisation de l'environnement autour de l'impureté (effet de recuit).

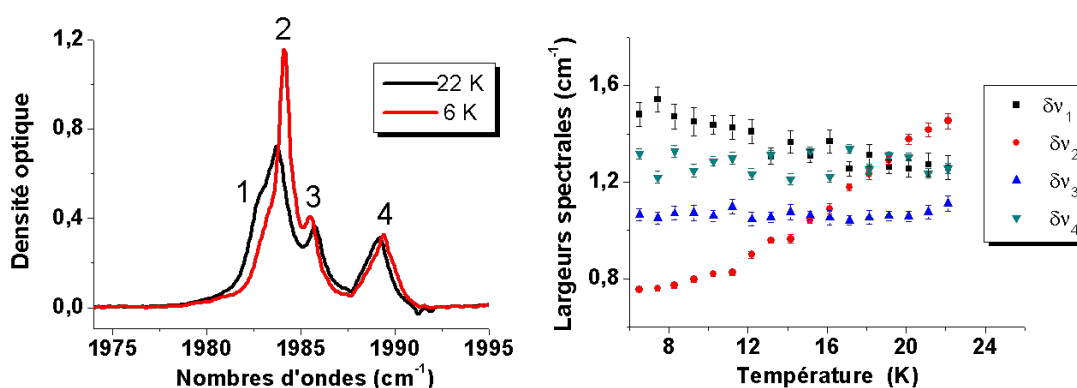


FIGURE 4.4 – Spectres d'absorption infrarouges de W(CO)_6 en matrice d'azote à 22 K (en noir) et à 6 K (en rouge). - A droite : évolution en fonction de la température des largeurs spectrales des quatre principales bandes d'absorption.

La première interprétation de la structure du spectre a été proposée par Graham et al.

[42] pour rendre compte de la structure spectrale de $W(CO)_6$ en matrice d'argon. Nous nous sommes inspirés de leur raisonnement pour expliquer la structure du spectre en matrice d'azote. Nous reviendrons sur les matrices d'argon dans la section consacrée à la dynamique vibrationnelle en matrices de gaz rares. L'hypothèse développée par Graham et.al consiste à supposer qu'en matrice cryogénique, la triple dégénérescence du mode T_{1u} est levée. Autrement dit, il y aurait une brisure de la symétrie O_h vers une symétrie plus basse comme D_{2h} ou D_{4h} ⁴. Dans le groupe ponctuel de symétrie D_{2h} , trois modes de vibration sont actifs en infrarouge. Il s'agit des modes de symétrie B_{1u} , B_{2u} et B_{3u} . Or, le spectre expérimental présente quatre bandes d'absorption. Graham et al. émettent l'hypothèse d'une coexistence au sein du cristal de deux types de molécules ayant des environnements différents. Une partie des molécules de $W(CO)_6$ conserve leur symétrie octaédrique et présente alors un seul mode de vibration. Une autre partie des molécules subit une distorsion moléculaire menant à un abaissement de symétrie et conduisant à la présence de trois modes actifs en infrarouge. L'attribution des quatre bandes vibrationnelles observées est alors immédiate, selon l'attribution proposée dans la référence [42].

bande 2	$\rightarrow T_{1u}$ (symétrie O_h)
bande 1	$\rightarrow B_{3u}$ (symétrie D_{2h})
bande 3	$\rightarrow B_{2u}$ (symétrie D_{2h})
bande 4	$\rightarrow B_{1u}$ (symétrie D_{2h})

On peut se demander quelle est la proportion de molécules de symétrie abaissée. Soit x cette proportion ($0 < x < 1$). L'aire d'une bande vibrationnelle est proportionnelle à la concentration de l'espèce et au carré du moment dipolaire de transition. L'aire de la bande 2 s'écrit donc : $A_2 \propto (1 - x)\mu_{T_{1u}}^2 = 3(1 - x)\mu_{x(O_h)}^2$ à cause de la triple dégénérescence du mode. Pour les bandes 1, 3 ou 4 : $A_1 = A_3 = A_4 \propto x\mu_{x(D_{2h})}^2$. L'analyse des spectres montrent que $\frac{A_2}{A_1} = 2$. En supposant que $\mu_{x(O_h)} = \mu_{x(D_{2h})}$ on obtient $x = \frac{3}{5}$. Parmi toutes les molécules de tungstène-hexacarbonyl, 60 % d'entre elles sont en symétrie D_{2h} . Nous avons remarqué que ce rapport est stable et reproductible suivant les expériences.

L'existence de deux familles de molécules adoptant des symétries différentes met en évidence la présence de deux familles de sites de natures différentes au sein du cristal. On

4. Une levée de dégénérescence dans les trois directions de l'espace pourrait également mener à une symétrie de type C_{2v} mais nous n'avons pas la possibilité de connaître précisément la structure de la molécule lorsque la dégénérescence est levée. Nous parlerons dans la suite de "sites de symétrie D_{2h} ".

peut supposer que les molécules de $\text{W}(\text{CO})_6$ de symétrie O_h sont piégées dans des sites bien ordonnés conservant cette symétrie O_h . Dans un cristal d'azote, on peut créer un site de substitution de symétrie O_h en enlevant 4 ou 6 molécules du cristal. Ces sites correspondent à des lacunes de diamètre respectif 0,54 et 0,58 nm. La molécule de $\text{W}(\text{CO})_6$ a un diamètre trop important (0,78 nm) [87] pour pouvoir être piégée dans de tels sites sans déformer le cristal. En enlevant 13 molécules de N_2 , on crée un site de symétrie O_h de diamètre 0,73 nm (en considérant les molécules d'azote comme des sphères dures de diamètre 0,4 nm), valeur très proche du diamètre de notre impureté ! En étant piégée dans de tels sites, la molécule de $\text{W}(\text{CO})_6$ conserve sa symétrie octaédrique et on peut supposer que la triple dégénérescence du mode T_{1u} est maintenue. Les autres molécules sont dans des sites de plus basse symétrie présentant une anisotropie directionnelle menant à la levée de dégénérescence du mode de vibration. Il est toutefois difficile de connaître précisément la structure de tels sites.

Les seuls indices objectifs que peuvent nous fournir les résultats expérimentaux sont reliés au décalage spectral des bandes vibrationnelles. Rappelons qu'en phase gazeuse, la fréquence de vibration du mode T_{1u} est égale à 1998 cm^{-1} . En matrice, cette valeur est abaissée à cause des forces dispersives de type van der Waals qui stabilisent la molécule. La fréquence du mode T_{1u} est de 1984 cm^{-1} en matrice d'azote. On pourrait donc imaginer que si la fréquence est décalée vers les hautes énergies, cela signifie que l'environnement de la vibration se rapproche de celui de la phase gazeuse. Autrement dit, cela signifierait que les interactions faibles de l'environnement cristallin seraient moins importantes. C'est le cas de la bande 4 (B_{1u}) ; les molécules d'azote voisines de l'axe de vibration de ce mode sont donc plus éloignées que pour les autres modes de vibration. Ceci expliquerait pourquoi cette bande est plus large et plus structurée que les trois autres ; sa largeur inhomogène est plus importante. La vibration étant plus "libre" que les trois autres, les interactions statiques avec le cristal seraient moins fortes mais la distribution du champ des interactions possibles serait plus large.

Tout ce raisonnement est toutefois très spéculatif. On peut tout aussi bien en imaginer un autre allant dans le sens inverse de ce qui vient d'être proposé. Le décalage vers le bleu de la bande 4 pourrait aussi être dû à une plus forte interaction répulsive avec le cristal.

Note sur l'évolution de la position des raies avec la température

Alors que seule la bande T_{1u} s'affine lors de la baisse de température, les positions des raies évoluent toutes avec la température (voir figure 4.5). Cette évolution peut être interprétée par le couplage entre ces modes de vibration et des modes du réseau. Dans le cas d'une molécule couplée avec un unique mode du réseau ayant une énergie E_{ph} , Diestler et al. [88] démontrent que ce mode induit un décalage spectral $\delta(T)$ proportionnel au nombre de phonons dans le réseau, et donc dépendant de la température T .

$$\delta(T) = \delta_{T=0} + C(e^{\frac{E_{ph}}{kT}} - 1)^{-1} \quad (4.1)$$

Dans cette expression k est la constante de Boltzmann. L'évolution de la position des bandes vibrationnelles est très bien ajustée par cette expression et on trouve une énergie de phonon $E_{ph} \approx 30 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est très proche du mode de libration de la molécule N_2 à 32 cm^{-1} dans le cristal d'azote. Tous les modes de vibration, quelle que soit la symétrie de la molécule seraient donc sensibles à ce mode du réseau. Les positions des bandes extrapolées à $T=0 \text{ K}$ sont respectivement 1983,2, 1984,1, 1985,5 et 1989,3 cm^{-1} . Les coefficients C pour les bandes 1, 2, 3 et 4 déterminés sont respectivement -3,2, -2,6, +1,9, -1,9 cm^{-1} . Le signe de ce coefficient n'est pas facile à interpréter. En descendant en température, seule la bande 3 se décale vers les basses énergies. Pour une raison encore non élucidée, le comportement en température de sa position est différent des autres. On peut aussi remarquer que les écarts spectraux entre les bandes 1, 2 et 3 sont minimaux à basse température. La levée de dégénérescence serait plus importante à mesure que la température augmente, c'est à dire lorsque le nombre de phonons dans le réseau augmente.

En conclusion de l'analyse du spectre d'absorption de $W(CO)_6$ en matrice d'azote, nous avons montré que l'échantillon est composé de deux familles de molécules adoptant des symétries différentes en fonction de la famille de sites cristallins dans laquelle elles sont piégées. Seules les molécules de symétrie O_h présentent une évolution de la largeur spectrale en fonction de la température. En revanche, toutes les bandes évoluent en position. Nous avons ainsi caractérisé une partie des interactions de la molécule avec le cristal. Afin de distinguer les contributions statiques et dynamiques de la dynamique vibrationnelle, nous avons réalisé des expériences d'échos de photons. Quelle va être l'évolution en température de la réponse non-linéaire ? La dynamique vibrationnelle des différentes familles de molécules sera-t-elle différente ? Quelle est la nature de l'élargissement spectral ?

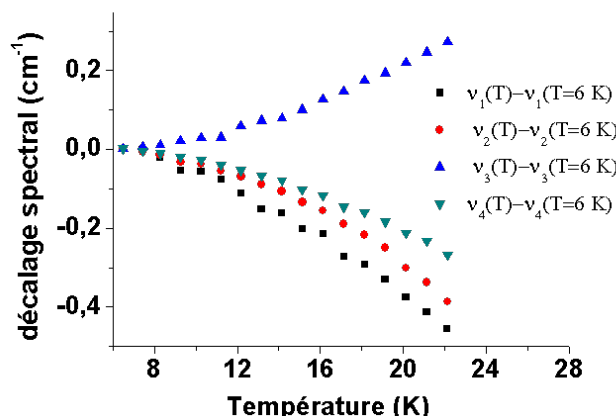


FIGURE 4.5 – **Décalage spectral par rapport à la fréquence à la plus basse température des quatre bandes d’absorption en fonction de la température.** - En descendant en température, les bandes 1, 2 et 4 se décalent vers les hautes énergies alors que la bande 3 se décale vers les basses énergies.

4.2.2 Nature de la réponse non-linéaire

Le système est composé de deux familles de molécules. La réponse non-linéaire correspond ainsi à la réponse globale des molécules de symétrie O_h et des molécules de symétrie D_{2h} . On a ainsi une réponse non-linéaire d’ordre 3 résultant d’interférences de polarisation entre :

- Les molécules O_h dont le seul mode actif en infrarouge est le mode triplement dégénéré T_{1u} .
- Les molécules D_{2h} dont les trois modes de vibration actifs en infrarouge sont les modes B_{1u} , B_{2u} et B_{3u} .

La présence de trois modes de vibration pour les molécules de symétrie D_{2h} peut engendrer des battements quantiques. Le diagramme d’énergie correspondant à une telle situation est représenté sur la figure 4.6. Les molécules de symétrie O_h sont modélisées par un niveau fondamental, le premier niveau excité T_{1u} (triplement dégénéré) et le deuxième niveau excité (bande harmonique). Les molécules de symétrie D_{2h} sont modélisées par un niveau fondamental, trois niveaux excités (non dégénérés) et les bandes harmoniques et de combinaison correspondantes. Le diagramme d’énergie complet pour les molécules D_{2h} peut être construit en ajoutant à la figure 2.10 un troisième niveau excité et les bandes de combinaison sous-jacentes.

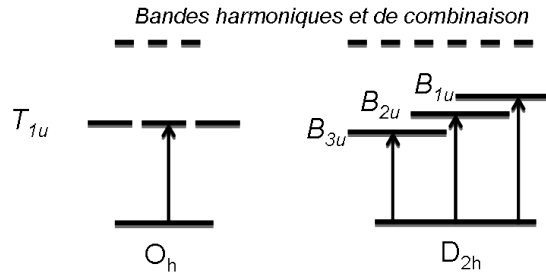


FIGURE 4.6 – **Diagramme d'énergie des molécules de symétrie O_h et D_{2h} .** - Le mode T_{1u} en symétrie O_h est triplement dégénéré. Cette dégénérescence est levée en symétrie D_{2h} . Les bandes harmoniques et de combinaison ne sont pas représentées.

L'expression de la polarisation non-linéaire d'ordre 3 s'écrit ainsi :

$$P^{(3)}(t, \tau, T) = P_{O_h}^{(3)} + \alpha P_{D_{2h}}^{(3)} \quad (4.2)$$

Pour rappel, le signal d'écho correspond à une mesure quadratique de la polarisation : $S(\tau, T) \propto \int_0^\infty dt |P^{(3)}(t, \tau, T)|^2$. Les molécules présentant trois niveaux vibrationnels excités, les polarisations $P_{O_h}^{(3)}$ et $P_{D_{2h}}^{(3)}$ sont modélisées à partir de l'expression 2.39 pour $n=3$. Le coefficient α est lié au rapport des populations entre les deux familles de molécules et au rapport entre les moments dipolaires de transition des deux molécules. Il ne faut pas oublier que grâce à la triple dégénérescence du mode T_{1u} , son moment dipolaire de transition possède une composante dans les trois direction x, y et z de l'espace. Pour qu'il y ait des interférences avec les polarisations issues des modes B_u , il faut que les moments dipolaires de transition soient parallèles. Ainsi, on peut considérer que les moments de transition des deux espèces sont de même valeur (en norme). Le coefficient α est donc égal au rapport des populations : $\alpha = \frac{N_{D_{2h}}}{N_{O_h}} = \frac{3}{2}$.

4.2.3 Mesure du temps de relaxation des populations

Les expériences d'échos de photons permettent de mesurer d'une part le temps de relaxation des populations (en faisant varier T , à τ fixé) et d'autre part le temps de déphasage (en faisant varier τ à T fixé), qui mène au temps de déphasage pur par la relation 1.1. La mesure du temps de relaxation T_1 s'est faite sur le même principe décrit au paragraphe 4.1.2. Le temps τ a été fixé à 0 ps. Sans prendre en compte le "spike" autour du zéro temporel qui n'existe que le temps pendant lequel les trois impulsions se recouvrent

temporellement, le signal de la figure 4.7 présente une décroissance dont le caractère n'est pas mono-exponentiel ⁵.

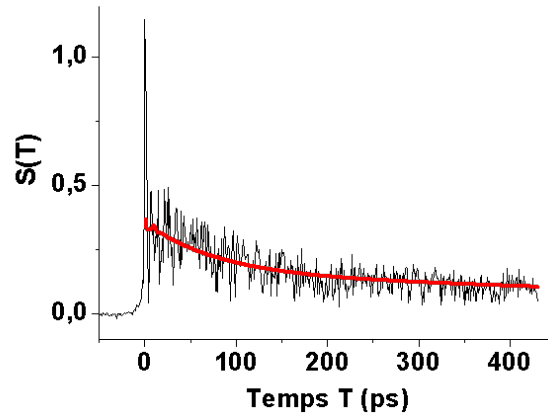


FIGURE 4.7 – **Mesure du temps de relaxation de $W(CO)_6$ en matrice d'azote à 20 K.** - Le temps τ est fixé à zéro. La composante courte permet d'estimer une valeur de $T_1 = 200 \pm 40$ ps.

Le signal présente une composante "infinie", un "plateau", qui peut s'apparenter à un fond constant et une composante courte dont le temps caractéristique est de l'ordre de la centaine de ps. Cette dynamique de relaxation en deux étapes peut s'interpréter de plusieurs manières ; nous y reviendrons dans la section 4.6.2. Nous considérons ici que le temps de relaxation T_1 est identique pour toutes les transitions du système. Dans ce cas, le temps de relaxation des populations T_1 et le temps de repopulation de l'état fondamental T_g sont différents. Le signal présente une composante courte qui peut être associée à T_1 et une composante longue associée à T_g . Le signal d'écho peut alors s'écrire de manière très générale :

$$S(T > 0) = \left| C_1 e^{-\frac{T}{T_1}} + C_g e^{-\frac{T}{T_g}} \right|^2 \quad (4.3)$$

Les coefficients C_1 et C_g sont a priori complexes et dépendent de tous les autres paramètres du système. Dans le cas d'un unique système à deux niveaux, ces coefficients sont égaux et on retrouve l'expression 2.23. Dans notre cas où la prise en compte de tous les modes de vibration est nécessaire, ces coefficients sont différents. Nous estimons dans un

⁵. Le caractère mono-exponentiel d'une courbe se vérifie en traçant le logarithme du signal qui doit être une droite.

premier temps les temps T_1 et T_g en ajustant le signal de la figure 4.7 par l'expression 4.3. Les valeurs déterminées sont $T_1 = 200 \pm 40$ ps et $T_g > 1,5$ ns. Nous reviendrons à la fin de la section 4.2.4 sur une détermination plus précise de la valeur de T_1 après avoir introduit et exploité le modèle complet. La valeur de T_1 est susceptible de présenter une dépendance en température mais notre dispositif n'est pas suffisamment précis pour caractériser une telle dépendance. Nous avons fait des mesures entre 8 K et 20 K et nous n'avons pas observé d'évolution.

4.2.4 Echos de photons stimulés

Les signaux d'échos de photons stimulés ont été enregistrés avec un temps T fixé à 30 ps pour toutes les expériences. Le choix de ce paramètre s'est fait sur deux critères. D'une part, il doit être petit devant le temps de relaxation des populations afin que l'intensité du réseau de population ne soit pas trop atténuée à l'arrivée de la troisième impulsion. D'autre part, il doit être suffisamment grand pour que l'impulsion diffractante arrive toujours en dernier, même pour les chemins non rephasants. Autrement dit, T doit être supérieur au temps caractéristique correspondant à la largeur spectrale et qui correspond à la montée du signal d'écho de photons stimulé ($\tau_{abs} = \frac{1}{\pi\gamma_{abs}}$ si les élargissements homogènes et inhomogènes sont Lorentziens). Les figures 4.8, 4.9 et 4.10 présentent des signaux d'échos de photons stimulés obtenus pour $T=8$ K, $T=13$ K et $T=20$ K. Le rapport signal sur bruit des signaux à 8 et 13 K est beaucoup plus faible qu'à 20 K car en descendant en température, la matrice s'est craquelée à partir de $T=16$ K engendrant une forte diffusion et donc une dégradation du rapport signal sur bruit. La première information que l'on peut extraire de ces signaux est que l'élargissement spectral est de nature inhomogène. La montée du signal correspond à la largeur spectrale et la descente correspond à l'élargissement homogène. Celle-ci étant beaucoup plus longue que la montée, la largeur homogène est plus fine que la largeur spectrale et donc, la contribution inhomogène est dominante dans l'élargissement spectral pour toute température entre 8 et 20 K. Le module au carré de leur transformée de Fourier laissent principalement apparaître un pic à $14,7 \pm 0,1$ cm^{-1} . Cette valeur correspond au décalage anharmonique (diagonal) entre le premier ($v=1$) et le deuxième niveau ($v=2$) vibrationnel excité. Ce décalage a déjà été mesuré par des expériences d'absorption transitoire de $\text{W}(\text{CO})_6$ en solution de n -hexane par Arrivo et al. [20]. Les oscillations sur des signaux d'échos de photons causées par ce décalage

anharmonique ont été observées dans les travaux de Tokmakoff et al. [68] sur $W(CO)_6$ isolé dans des verres et dans les travaux de Galaup et al. [30] sur $W(CO)_6$ isolé dans des xérogels inorganiques et hybrides.

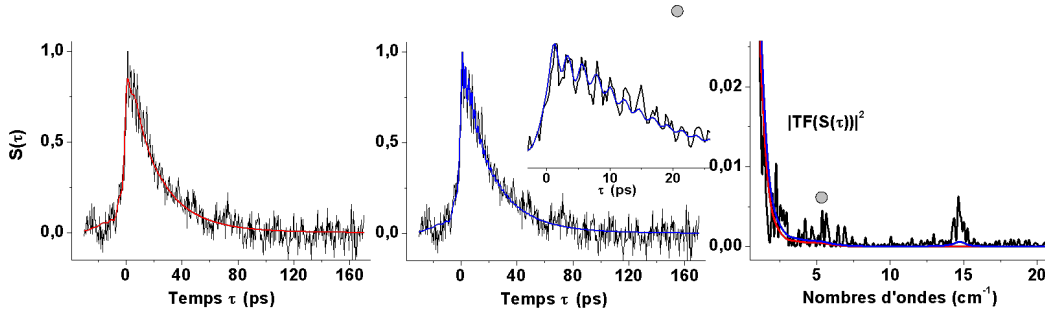


FIGURE 4.8 – **Signal d'écho de photons de $W(CO)_6/N_2$ à 9 K.** - Le temps $T=30$ ps. En noir, le signal expérimental. A gauche, modèle sans piédestal (en rouge). Au milieu, modèle avec le piédestal (en bleu). A droite, module au carré de la TF du signal d'écho. Les paramètres du modèle issus du spectre d'absorption sont donnés dans les figures 4.4 et 4.5. Les autres paramètres indépendants de la température sont récapitulés dans le tableau 4.3. $T_{2(O_h)}=105$ ps ($\gamma_{homo}=0,1$ cm^{-1}), $T_{2(D_{2h})}=50$ ps, ($\gamma_{homo}=0,21$ cm^{-1}), $T_{2(pied)}=50$ ps. Sur la TF, le rond gris indique le pic de battement quantique et d'interférence de polarisations.

Nous avons modélisé ces signaux à partir de l'expression 4.2 de la polarisation non-linéaire. La modélisation comporte un grand nombre de paramètres dont certains sont connus à partir du spectre d'absorption : la position des bandes (évoluant avec la température), la largeur spectrale (indépendante de la température pour les sites D_{2h}) et le rapport des populations α entre les deux espèces (indépendant de la température). Les temps de relaxation des populations sont supposés être identiques pour toutes les transitions considérées : $T_1 \approx 200$ ps et $T_g > 1,5$ ns. On suppose également que cette valeur est indépendante de la température. Les coefficients c_{ij} de corrélation entre les modes B_u peuvent prendre des valeurs entre -1 et 1 et ne sont pas censés dépendre de la température. Pour des raisons de symétrie, nous considérons que ces coefficients sont identiques pour les trois modes B_u . c_{ij} rend compte de la corrélation entre les distributions inhomogènes des modes B_u . La proximité au sein de la molécule des groupes carbonyles impliqués dans ces vibrations pourrait laisser penser que la corrélation ne doit pas être nulle. En effet, d'après Ge et al. [69], le cas $c_{ij}=0$ s'applique lorsque les atomes impliqués dans les vibrations sont éloignées pouvant ainsi interagir de manière indépendante avec l'environnement. D'un autre côté, l'atome métallique est lourd entraînant un fort découplage des mouvements atomiques dans les trois directions de l'espace. Cela irait dans le sens d'une

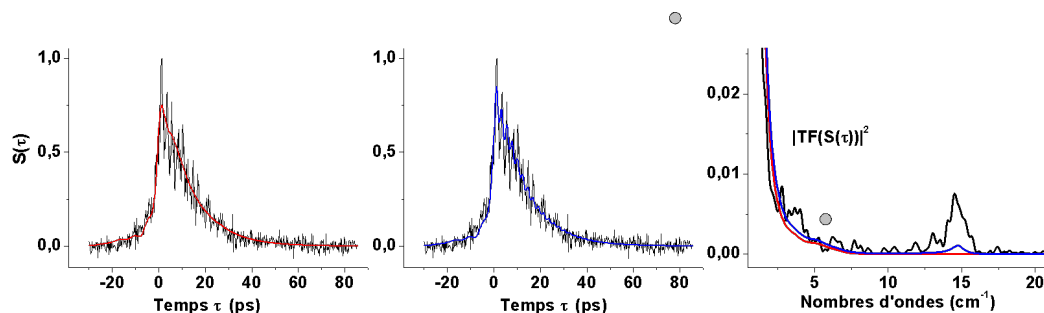


FIGURE 4.9 – **Signal d'écho de photons de $W(CO)_6/N_2$ à 13 K.** - Le temps $T=30$ ps. En noir, le signal expérimental. A gauche, modèle sans piédestal (en rouge). Au milieu, modèle avec le piédestal (en bleu). A droite, module au carré de la TF du signal d'écho. Les paramètres pour la modélisation sont les suivants : $T_{2(O_h)}=46$ ps ($\gamma_{homo}=0,23$ cm $^{-1}$), $T_{2(D_{2h})}=50$ ps ($\gamma_{homo}=0,21$ cm $^{-1}$), $T_{2(pied)}=50$ ps. Les autres paramètres sont identiques à ceux de la figure 4.8. Sur la TF, le rond gris indique le pic de battement quantique et d'interférence de polarisations.

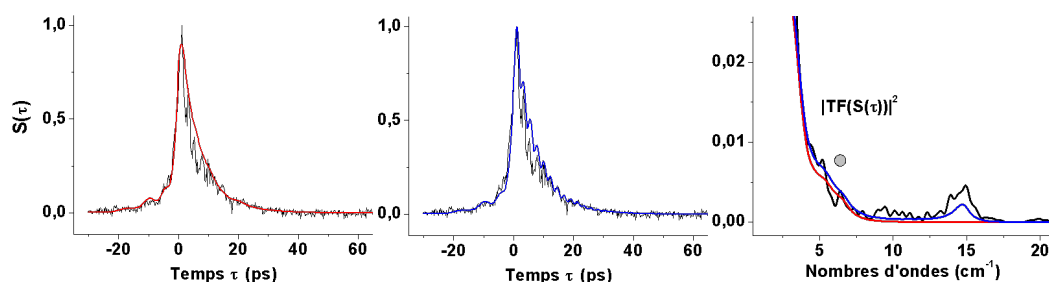


FIGURE 4.10 – **Signal d'écho de photons de $W(CO)_6/N_2$ à 20 K.** - Le temps $T=30$ ps. En noir, le signal expérimental. A gauche, modèle sans piédestal (en rouge). Au milieu, modèle avec le piédestal (en bleu). A droite, module au carré de la TF du signal d'écho. Les paramètres pour la modélisation sont les suivants : $T_{2(O_h)}=15$ ps ($\gamma_{homo}=0,7$ cm $^{-1}$), $T_{2(D_{2h})}=35$ ps ($\gamma_{homo}=0,3$ cm $^{-1}$), $T_{2(pied)}=50$ ps. Les autres paramètres sont identiques à ceux de la figure 4.8. Sur la TF, le rond gris indique le pic de battement quantique et d'interférence de polarisations.

corrélation nulle. La modélisation montre que le cas décorrélé $c_{ij}=0$ est plus adapté pour reproduire les données expérimentales. Pour le mode T_{1u} , ce coefficient est supposé être égal à 1 à cause de la triple dégénérescence du mode.

Les décalages anharmoniques diagonaux sont égaux à $\Delta_{ii}=14,7 \text{ cm}^{-1}$, en accord avec la fréquence des oscillations observées ; nous supposons que cette valeur est identique pour tous les modes de vibration. Les décalages anharmoniques non diagonaux Δ_{ij} qui correspondent aux couplages entre les trois modes de vibration sont difficiles à déterminer. Pour le mode triplement dégénéré T_{1u} , ce décalage anharmonique non diagonal est supposé être nul car les moments dipolaires des différents modes de vibration sont orthogonaux et qu'ils font intervenir des paires de CO différentes. Pour les modes B_u issus de la levée de dégénérescence du mode T_{1u} , nous pouvons supposer que ce décalage reste faible mais il est possible qu'il soit non nul. La levée de dégénérescence ne s'effectue pas forcément selon les axes correspondant aux trois paires de CO et les modes B_u sont susceptibles de faire intervenir des paires CO communes. Toutefois, la modélisation des signaux d'échos de $\text{W}(\text{CO})_6$ sont très peu sensibles à la valeur de ce paramètre pourvu qu'il soit non nul. Tant que $\Delta_{ij} > 1 \text{ cm}^{-1}$, le signal modélisé dépend peu de ce paramètre ; nous avons choisi $\Delta_{ij}=10 \text{ cm}^{-1}$ pour les modes B_u , la modélisation nous semblant meilleure.

Les paramètres relatifs à l'excitation du deuxième niveau vibrationnel ont déjà été discutés dans la partie théorique. L'influence du coefficient f_i n'est pas significative sur nos échelles de temps. Nous l'avons fixé à 1 pour toutes les transitions du système afin d'essayer de reproduire au mieux les oscillations dues au décalage anharmonique diagonal. Le temps τ_{corr} agit sur l'atténuation des oscillations dues au décalage anharmonique. Nous allons montrer que l'élargissement du mode T_{1u} est beaucoup moins inhomogène que les autres. Cela nous permet de supposer que pour ce mode, le temps τ_{corr} est très grand devant T_2 ; nous l'avons fixé à 300 ps pour la modélisation. Pour les modes B_u , nous discuterons de la valeur de τ_{corr} en analysant les oscillations.

Finalement, les seuls paramètres restant à déterminer sont les temps de déphasage T_2 des différentes transitions. Ces temps ne sont pas forcément les mêmes pour toutes les transitions et dépendent fortement de la température. Nous faisons l'hypothèse qu'ils sont identiques pour les différents modes de vibration d'une même famille de molécule. Pour reproduire les données expérimentales, il y a plusieurs combinaisons possibles puisque la décroissance résulte des contributions des deux familles de molécules et qu'elle est glo-

balement mono-exponentielle. A 9 K, la combinaison $T_{2(O_h)}=105$ ps ($\gamma_{homo}=0,1$ cm⁻¹) et $T_{2(D_{2h})}=50$ ps ($\gamma_{homo}=0,21$ cm⁻¹) reproduit bien la décroissance du signal (courbe rouge de la figure 4.8). Nous justifierons le choix de cette combinaison après avoir examiné l'étude systématique en température. Quant à la montée du signal, elle provient de la contribution de la largeur spectrale totale et ne dépend donc pas de la détermination de T_2 ; elle est en bonne adéquation avec les valeurs issues de l'analyse du spectre d'absorption. Même si la modélisation prend en compte les bandes harmoniques et de combinaison, elle ne reproduit pas les oscillations à 14,7 cm⁻¹ dues au décalage anharmonique diagonal. Au vu du spectre d'absorption, il est d'ailleurs étonnant qu'elles soient visibles. Les simulations de la section 2.3.1 montrent que pour un système en E, ces oscillations ne peuvent être visibles que si la largeur spectrale de la bande est proche du décalage anharmonique. D'après la figure 2.6, si la largeur spectrale de la bande est inférieure à 7 cm⁻¹, les oscillations sont à peine visibles. Dans la figure 4.8, le pic à 14,7 cm⁻¹ est très net alors que la largeur de chaque bande est inférieure à 1,5 cm⁻¹. Si on considère l'ensemble du spectre, l'écart quadratique moyen ne dépasse pas les 5 cm⁻¹. Afin d'expliquer l'existence de ces oscillations, nous émettons l'hypothèse d'une bande très large se superposant aux modes B_u et T_{1u} . En ajoutant dans l'expression 4.2 la polarisation causée par ce "piédestal", il est possible de reproduire ces battements quantiques à 14,7 cm⁻¹. L'introduction d'un tel piédestal est assez artificielle et spéculative puisqu'il n'apparaît pas sur le spectre d'absorption. Nous voulons seulement montrer que la présence d'oscillations à 14,7 cm⁻¹ ne peut être causée que par un étalement spectral des bandes d'absorption. On arrive donc à reproduire les oscillations en introduisant un piédestal de largeur spectrale 50 cm⁻¹ et tel que $\alpha_{piédestal} = \frac{N_{piédestal}}{N_{O_h}}=1,5$; la valeur $T_{2(pied)}=50$ ps convient bien. Ces paramètres seront valables pour toutes les températures, on fait l'hypothèse que si on introduit ce piédestal, il n'est que très peu sensible à la température. Ainsi, le pic à 14,7 cm⁻¹ est visible sur les figures 4.8, 4.9 et 4.10 sur les graphes de droite ; les oscillations du signal modélisé ne sont pas très intenses mais montrent qu'elles proviennent d'un fond d'absorption très large. Les oscillations sont rapidement atténuées ce qui nous permet d'estimer le temps τ_{corr} à 30 ps. Nous supposons que cette valeur est également valable pour les modes B_u , dont l'élargissement est fortement inhomogène. Il se peut également que la nécessité d'introduire un tel fond large provienne de la limite de la modélisation des formes de raies par des courbes de Lorentz. Il est vrai que ce profil convient très bien pour ajuster les données expérimentales mais il est possible que les bandes comportent des "ailes" très larges, ce

	Molécules O_h	Molécules D_{2h}	Piédestal
$\alpha = N/N_{O_h}$	1	1,5	1,5
c_{ij}	1	0	0
f	1	1	1
τ_{corr}	300 ps	30 ps	30 ps
Δ_{ii}	14,7 cm ⁻¹	14,7 cm ⁻¹	14,7 cm ⁻¹
Δ_{ij}	0 cm ⁻¹	10 cm ⁻¹	10 cm ⁻¹
T_1	180 ps	180 ps	180 ps
T_g	1,5 ns	1,5 ns	1,5 ns

TABLE 4.3 – Paramètres indépendant de la température déterminés pour la modélisation des signaux d'écho de photons.

qui équivaut à un fond large et inhomogène.

A 13 et 20 K, il faut également introduire ce piédestal afin de reproduire les oscillations à 14,7 cm⁻¹ ; les paramètres sont identiques à ceux du modèle à 9 K. A 13 K, la combinaison $T_{2(O_h)}=46$ ps ($\gamma_{homo}=0,23$ cm⁻¹), $T_{2(D_{2h})}=50$ ps ($\gamma_{homo}=0,21$ cm⁻¹) reproduit bien la décroissance du signal de la figure 4.9. A 20 K, les valeurs $T_{2(O_h)}=15$ ps ($\gamma_{homo}=0,7$ cm⁻¹), $T_{2(D_{2h})}=35$ ps ($\gamma_{homo}=0,3$ cm⁻¹) sont bien adaptées pour reproduire les données de la figure 4.10. Nous récapitulons dans le tableau 4.3 les valeurs des paramètres indépendant de la température pour les trois familles de molécules (O_h , D_{2h} et le piédestal).

Le modèle prenant en compte les battements quantiques entre modes et les interférences de polarisation entre les deux familles de molécules, on s'attend à observer dans les signaux d'échos de photons des oscillations de fréquence égale à l'écart spectral entre les différents modes de vibration. Le tableau 4.4 donne les différences entre les fréquences des quatre modes de vibration pour T=20 K et T=8 K.

Seuls les pics à 5,3 cm⁻¹ ($\nu(4)-\nu(2)$) et à 6,3 cm⁻¹ ($\nu(4)-\nu(1)$) peuvent être distingués sur les figures 4.8, 4.9 et 4.10 (indiqués par des ronds gris sur les TF). Les autres pics présents sur les TF ne sont que du bruit spectral. Le pic à 5,3 cm⁻¹ correspond aux interférences de polarisation entre le mode T_{1u} en symétrie O_h et le mode B_{1u} en symétrie D_{2h} . Le pic à 6,3 cm⁻¹ correspond à des battements quantiques entre les bandes 1 et 4 (modes B_{3u} et B_{1u} en symétrie D_{2h}). Ils sont toutefois très faibles. Il est vrai que la triple dégénérescence du mode T_{1u} entraîne une contribution prédominante des molécules de symétrie O_h à la réponse non-linéaire. Les autres battements quantiques entre les modes

Battements entre les bandes	$\delta\nu(20\text{ K}) (\text{cm}^{-1})$	$\delta\nu (8\text{ K}) (\text{cm}^{-1})$
1 et 2 (IP)	1	0,9
1 et 3 (BQ)	2,9	2,4
1 et 4 (BQ)	6,3	6,2
2 et 3 (IP)	1,9	1,4
2 et 4(IP)	5,3	5,2
3 et 4(BQ)	3,4	3,8

TABLE 4.4 – Différences entre les fréquences des modes de vibration de $\text{W}(\text{CO})_6/\text{N}_2$ à $T=20\text{ K}$ et $T=8\text{ K}$. "IP" (interférences de polarisations) et "BQ" (battements quantiques) indiquent la nature des oscillations éventuellement observées sur la TF des signaux d'échos de photons.

B_u sont donc à peine visibles sur le modèle et impossibles à voir sur le signal expérimental à cause d'un trop faible rapport signal sur bruit. De plus, comme les fréquences d'absorption de ces modes de vibration sont assez proches, les périodes temporelles d'oscillations sont trop longues pour pouvoir être clairement observées sur le signal d'écho de photons.

Détermination plus précise du temps de relaxation des populations T_1 :

Le signal de la figure 4.7 peut à présent être ajusté par ce modèle complet prenant en compte les battements quantiques entre modes B_u et les interférences de polarisation entre familles de sites. Le modèle complet donnant $S(T)$ est équivalent à l'expression 4.3. Les coefficients C_1 et C_g résultent de calculs d'intégrales complexes et compliquées. Remarquons seulement pour les faibles valeurs de T , l'existence de légères oscillations en $e^{-i(\omega_j - \omega_i)T}$ causées par les chemins F_6 et F_7 (voir l'expression 2.39). En fixant les valeurs des paramètres précédemment déterminés, nous avons ajusté la valeur de T_1 à $180 \pm 30\text{ ps}$; le temps T_g étant estimé supérieur à $1,5\text{ ns}$. Remarquons que la modélisation des échos stimulés (dépendant de τ) nécessitait de connaître une valeur approximative de T_1 . Celle ci étant grande, la modélisation de ces signaux ne nécessitait pas une connaissance précise de T_1 (les mêmes résultats auraient été obtenus si on avait fixé T_1 à 150 ou 300 ps).

4.2.5 Etude en température de la largeur homogène

Nous avons montré que nous pouvions modéliser les signaux d'échos de photons stimulés grâce au modèle complet qui prend en compte les différents modes de vibration associés aux deux principales familles de molécules. Ce modèle comprend un grand nombre de paramètres qui sont difficiles à déterminer avec précision. Nous avons néanmoins montré que l'évolution en température des signaux d'échos de photons était principalement guidée par l'évolution du temps de déphasage des molécules de symétrie O_h . Il est en effet possible de modéliser les signaux à toute température en choisissant une valeur de $T_2(D_{2h})$ quasiment constante. Nous avons montré que le temps $T_2(D_{2h})$ était égal à 35 ps à 20 K et à 50 ps pour les autres températures. Quant au temps de déphasage du mode triplement dégénéré T_{1u} , il augmente continuellement de 14 ps à 105 ps entre 20 et 8 K. L'évolution en température des signaux est donc principalement guidée par l'évolution du temps de déphasage des molécules de symétrie O_h . Quand on examine les signaux des figures 4.8, 4.9 et 4.10, il ressort un caractère globalement mono-exponentiel de la décroissance. Il est difficile d'affirmer la présence de plusieurs modes de vibration en se basant sur la seule analyse de ces signaux ; seules quelques faibles oscillations dans la montée du signal révèlent des battements quantiques et des interférences de polarisation. Par conséquent, il est tout à fait possible de modéliser les signaux en ne considérant qu'un unique système à deux niveaux. Qu'en est-il alors des temps de déphasage déduits d'un ajustement par l'expression 2.26 qui ne prend en compte qu'un niveau fondamental et un niveau excité ? On peut en effet considérer que le système se comporte comme une bande *équivalente* regroupant les différentes familles de sites et les différents modes de vibration. Ces temps T_2 , qui sont associés à cette bande *équivalente* sont très proches de ceux obtenus pour les molécules de symétrie O_h . L'affinement de la largeur homogène de la bande *équivalente* correspond donc à l'affinement du mode de vibration T_{1u} . A cause de la triple dégénérescence du mode T_{1u} , la contribution des molécules de symétrie O_h est prédominante à toute température. Discutons à présent de l'évolution en température des deux familles de molécules.

Evolution en température des molécules de symétrie O_h :

Il nous est rapidement apparu que la largeur homogène du mode T_{1u} suivait une évolution en température similaire à la largeur spectrale de ce mode (voir la figure 4.4). Ces deux

grandeurs sont représentées sur la figure 4.11 en fonction de l'inverse de la température.

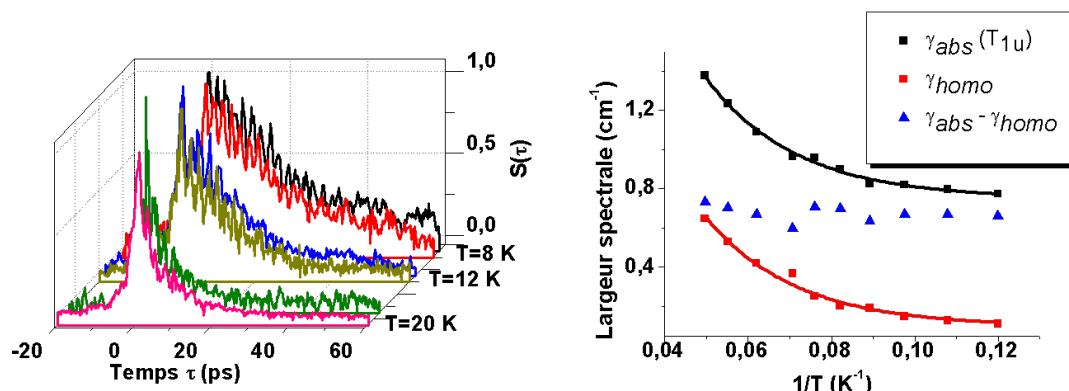


FIGURE 4.11 – **Evolution en température du signal d'écho de photons et de la largeur spectrale du mode T_{1u} .** - A gauche, le signal d'écho de photons montre un temps de déphasage d'autant plus long que la température est basse. A droite, comparaison entre la largeur spectrale (en noir) et la largeur homogène (en rouge) de la bande T_{1u} . La différence (en bleu) est constante et égale à $0,7 \pm 0,1$ cm $^{-1}$.

Le premier constat est que la différence entre la largeur spectrale et la largeur homogène de la bande T_{1u} est constante. Dans le modèle simple où l'on considère que tous les élargissements peuvent être modélisés par des Lorentziennes, la largeur spectrale d'une bande d'absorption peut s'écrire comme la somme des contributions homogènes et inhomogènes : $\gamma_{abs} = \gamma_{inhomo} + \gamma_{homo}$. Par conséquent, la bande T_{1u} présente un élargissement inhomogène indépendant de la température et de valeur $0,7 \pm 0,1$ cm $^{-1}$. Cette valeur est indépendante de la concentration en espèces piégées et ne peut donc pas être expliquée dans le cadre de la théorie de l'élargissement spectral par interactions dipôle-dipôle entre molécules piégées [40]. La contribution inhomogène est donc seulement due à la distribution du champ moyen exercé par les molécules du cristal sur les molécules piégées. Elle correspond à une distribution "continue" des différents sites dans lesquels les molécules peuvent être piégées.

On ne s'intéresse à présent qu'à l'évolution en température de la largeur homogène. Le déphasage, et donc l'élargissement homogène d'impuretés piégées dans des matrices d'azote, a fait l'objet de nombreuses études [40; 89; 49]. Tous ces travaux montrent que le déphasage est proportionnel au nombre de phonons présents dans le réseau. L'expression 4.4 établie dans les travaux théoriques de Diestler [88] donne la dépendance en température de l'élargissement homogène dans le cas de l'interaction avec un phonon parti-

culièrement impliqué d'énergie E_{ph} . Les exponentielles faisant intervenir l'inverse de la température, les résultats sont représentés en fonction de $1/T$.

$$\gamma_{homo} = \gamma_{T=0} + B_{ph}n_{ph}(1 + n_{ph}) = \gamma_{T=0} + B_{ph}e^{\frac{E_{ph}}{kT}}(e^{\frac{E_{ph}}{kT}} - 1)^{-2} \quad (4.4)$$

avec $n_{ph} = (1 - e^{\frac{E_{ph}}{kT}})^{-1}$, le nombre de phonons ayant l'énergie E_{ph} et k est la constante de Boltzmann. Cette équation tend vers un comportement exponentiel simple dans la limite des basses températures. Si $kT \ll E_{ph}$; elle devient la loi d'Arrhenius seulement valable lorsque l'énergie d'activation du processus est grande devant l'énergie thermique. La constante B_{ph} est le coefficient de couplage anharmonique. E_{ph} est l'énergie associée au phonon induisant le déphasage. La largeur homogène présente une ordonnée à l'origine $\gamma_{T=0}$ non nulle qui correspond au temps de relaxation des populations (qui est supposé identique pour tous les modes de vibration). Théoriquement, à température nulle, le temps de déphasage pur devient infini et le déphasage est seulement causé par la relaxation des populations. On devrait donc avoir : $\gamma_{T=0} = \frac{1}{2\pi T_1}$. La valeur déterminée par l'ajustement est $\gamma_{T=0} = 0,020 \pm 0,008 \text{ cm}^{-1}$, ce qui correspond à $T_1 = 270 \pm 100 \text{ ps}$. A l'incertitude près, cette valeur rentre dans la plage estimée par la mesure directe du temps de relaxation des populations ($T_1 = 180 \pm 30 \text{ ps}$). Dans la gamme de température étudiée, le déphasage n'est jamais limité par la relaxation des populations. L'ajustement des données expérimentales par l'expression 4.4 donne une énergie $E_{ph} = 30 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ aussi bien pour la largeur spectrale de la bande T_{1u} que la largeur homogène issue des mesures d'échos de photons. Cette valeur est très proche de l'énergie du mode de libration des dimères d'azote dans le cristal : 32 cm^{-1} . Le déphasage est ainsi causé par des collisions élastiques (sans pertes d'énergie) avec un mode du réseau. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 1, le réseau d'azote présente trois modes de libration d'énergie 32, 36 et 60 cm^{-1} . Il n'est pas impossible qu'ils n'interviennent pas dans le processus de déphasage. La prise en compte de ces trois modes nécessiterait de considérer une loi d'évolution plus complexe que l'expression 4.4. Nous pouvons toutefois affirmer que le mode à 32 cm^{-1} est particulièrement impliqué dans le processus de déphasage. L'ajustement en ne considérant qu'un seul mode semble bien adapté. De plus, étant à plus basse énergie que les autres, il est plus facilement peuplé lors d'une augmentation de la température.

Evolution en température des molécules de symétrie D_{2h} :

L'analyse des spectres d'absorption ne montre pas d'évolution de la largeur spectrale de ces modes avec la température. Nous avons vu que les largeurs des modes B_u étaient constantes avec une incertitude inférieure à $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Si l'on suppose que la contribution inhomogène est indépendante de la température, il y a peut être donc une évolution en température de la largeur homogène des modes B_u mais la différence $\gamma_h(20K) - \gamma_h(9K)$ doit être inférieure à $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Lorsque l'on simule le signal d'écho par le modèle complet (où l'on programme des T_2 différents pour les deux familles de molécules), nous avons vu que le T_2 des modes B_u pouvait être égal à 35 ps à 20 K et 50 ps à 9 K. Par conséquent, la variation de la largeur homogène des modes B_u entre ces deux températures est égale à $\gamma_h(20K) - \gamma_h(9K) = 0,3 - 0,21 = 0,09 \text{ cm}^{-1}$. Cette différence étant inférieure à l'incertitude de mesure, il est impossible d'observer une variation de la largeur des bandes d'absorption des modes B_u .

Le couplage de la molécule de W(CO)_6 avec le réseau d'azote est donc fortement dépendant de la famille de sites dans laquelle est piégée la molécule. Les molécules de symétrie O_h révèlent un couplage de nature principalement dynamique alors que les interactions avec le réseau des molécules de symétrie D_{2h} est essentiellement statique. De plus, l'élargissement spectral des bandes de vibration des molécules de symétrie D_{2h} est fortement inhomogène. Quelle que soit la température, le rapport $\frac{\gamma_{\text{homo}}}{\gamma_{\text{inhomo}}}$ est de l'ordre de 0,2. Pour les molécules O_h , ce rapport varie de 1 à 20 K jusqu'à 0,08 à 9 K.

4.2.6 Echantillons à concentration élevée : diffusion spectrale

La concentration en tungstène-hexacarbonyle des échantillons ayant donné les résultats précédents était de l'ordre de $1.10^{-7} \text{ mol.cm}^{-3}$ (ratio $[\text{W(CO)}_6]/[\text{N}_2] \approx 1,5.10^{-6}$). Pour cette concentration, la distance moyenne entre molécules piégées dans le cristal d'azote est de 25 nm. Cette concentration est supposée suffisamment faible pour que les molécules soient considérées comme isolées, n'ayant pas d'interaction avec les autres molécules piégées. Nous nous sommes alors demandé quelle pouvait être la réponse non-linéaire d'un échantillon plus concentré. Il est connu que la concentration fait partie des facteurs pouvant influencer sur le phénomène de diffusion spectrale. Nous avons alors réalisé une matrice de concentration $1.10^{-6} \text{ mol.cm}^{-3}$ (ratio $[\text{W(CO)}_6]/[\text{N}_2] \approx 1,5.10^{-5}$), 5 à 10 fois plus concentrée que d'habitude. D'après le modèle de diffusion spectrale introduit dans la section 2.4, le poids relatif entre les contributions des molécules dont l'énergie a migré

durant le temps T et des molécules dont l'énergie n'a pas changé (et donc qui peuvent se rephaser) est lié au temps T fixé par l'expérience et un temps caractéristique de diffusion spectrale T_d . Autrement dit, pour prouver qu'il y a de la diffusion spectrale, il faut comparer des signaux enregistrés pour différentes valeurs de T . Pour rappel, un signal d'écho donne la preuve de la présence de diffusion spectrale s'il contient deux composantes : une composante longue issue du rephasage des molécules et une composante courte correspondant au module au carré de la TF du spectre d'absorption du système (voir les simulations de la figure 2.16). Dans un cas de diffusion spectrale totale, seule la composante courte est observable et elle se superpose au module au carré de la transformée de Fourier du spectre d'absorption. La figure 4.12 présente deux signaux d'échos de photons stimulés enregistrés à 20 K pour $T=50$ ps et $T=200$ ps.

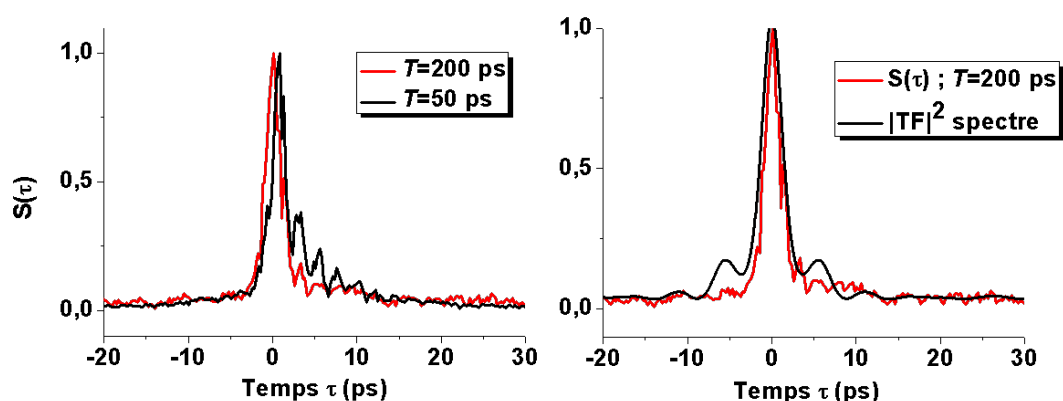


FIGURE 4.12 – **Signaux d'écho de photons de $W(CO)_6$ en matrice d'azote en présence de diffusion spectrale à 20 K.** - A gauche, la superposition de signaux enregistrés à $T=50$ ps et $T=200$ ps montre l'atténuation de la composante longue à grand T . A droite, superposition du signal à $T=200$ ps avec le module au carré de la transformée de Fourier du spectre d'absorption.

Deux observations prouvent que l'on est en présence de diffusion spectrale. Premièrement, il y a une évolution de la forme du signal avec T . La composante dite longue est beaucoup moins intense à grand T . Deuxièmement, à grand T , le signal se superpose mieux avec le module au carré de la transformée de Fourier du spectre d'absorption. A $T=200$ ps, le signal d'écho est court à cause d'une importante diffusion spectrale ; le signal correspond presque à une situation de diffusion spectrale totale. Remarquons de plus que ce signal à $T=200$ ps est symétrique par rapport au temps $\tau=0$ ps. En absence de diffusion spectrale, à cause de l'inhomogénéité de l'élargissement spectral, le maximum du signal

est situé après le temps $\tau=0$ ps. Nous avons modélisé sur la figure 4.13 les signaux par l'expression 2.49 qui donne la réponse d'un système à deux niveaux en présence de diffusion spectrale partielle. Nous avons ainsi déterminé un temps caractéristique de diffusion spectrale égal à $T_d=165$ ps.

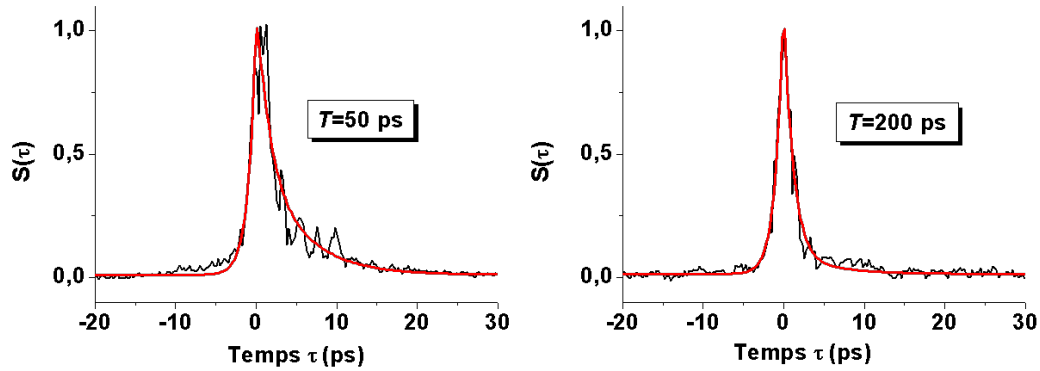


FIGURE 4.13 – **Signaux d'échos de photons en présence de diffusion spectrale.** - les signaux expérimentaux (en noir) sont modélisés (en rouge) par l'expression 2.49. A gauche, $T=50$ ps. A droite, $T=200$ ps.

On remarquera que même si le signal d'écho devient symétrique à grand T , il ne se superpose qu'avec le lobe central du module au carré de la TF du spectre d'absorption. L'absence d'oscillations sur le signal d'écho suggère que la contribution du mode T_{1u} dans le processus de diffusion spectrale est plus importante que pour les autres modes. Afin d'éclairer cette hypothèse, il faut s'interroger sur la cause physique à l'origine de ces transferts d'énergie entre molécules. Nous avons fait l'hypothèse qu'ils étaient dus à des transferts par interactions dipôle-dipôle dans le cadre de la théorie de Förster. Dans cette théorie [90; 91; 92], le temps caractéristique de transfert V-V (Vibration-Vibration) est lié au temps caractéristique de diffusion spectrale par la relation : $T^{vv}=T_d^2/T$ [92]. En enregistrant des signaux d'échos de photons pour plusieurs valeurs de T et en les modélisant par l'expression 2.49, nous avons obtenu une valeur de $T^{vv}=135$ ps. Le temps T^{vv} a une expression qui dépend des paramètres du système :

$$T^{vv} = \frac{27\pi}{32} \frac{\gamma_{inhomo} a^6}{A |\mu|^4 c^2} f(\xi) \quad (4.5)$$

La démonstration de cette relation et sa signification physique sont discutées en détail dans les travaux de Broquier et al. [92]. Dans cette expression de T^{vv} , interviennent A ,

une constante proportionnelle à l'indice optique du milieu, a , le paramètre de maille, le moment dipolaire de transition μ , la largeur inhomogène γ_{inhomo} , la concentration c en espèces piégées et une fonction $f(\xi)$ qui dépend du rapport ξ entre les contributions homogènes et inhomogènes (figure 6 de la référence [92]). Le paramètre qui nous intéresse ici est le moment dipolaire de transition. Pour les deux familles de molécules, ce moment dipolaire de transition est identique pour une direction donnée. En revanche, on comprend aisément que les transferts intermoléculaires sont plus efficaces pour les molécules O_h à cause de la triple dégénérescence du mode T_{1u} et de l'isotropie du moment dipolaire dans ces sites de haute symétrie.

4.2.7 Conclusion : $W(CO)_6$ en matrice de N_2

L'étude de $W(CO)_6$ en matrice de N_2 par spectroscopie d'absorption et par spectroscopie non-linéaire nous a permis d'identifier deux familles de molécules ayant des dynamiques différentes au sein de la matrice. Les molécules de symétrie O_h sont dans des sites cristallins bien arrangés et isotropes et ne présentent qu'un seul mode actif en infrarouge, le mode T_{1u} . Les molécules de symétrie D_{2h} sont dans des environnements plus anisotropes et présentent trois bandes actives en infrarouge à cause de la levée de dégénérescence du mode T_{1u} . Toutes ces bandes sont inhomogènement élargies. Pour la bande associée au mode T_{1u} , le rapport entre les contributions homogènes et inhomogènes va de 1 à haute température jusqu'à 0,08 à basse température. Pour les bandes B_u , ce rapport est plus difficile à estimer mais nous avons donné une limite à l'évolution en température de la largeur homogène de ces modes. Il semble qu'il soit environ égal à 0,2 pour toute température. Pour tous les modes de vibration, l'affinement et le décalage en position lors de l'abaissement de la température est causé par un mode de libration du réseau d'azote à 32 cm^{-1} . En augmentant la concentration en impureté, il apparaît de la diffusion spectrale que nous avons interprétée en termes de transferts vibrationnels.

4.3 Dynamique vibrationnelle de $W(CO)_6$ en matrice de méthane CH_4

Les sections précédentes amènent à s'interroger sur un comportement particulier de la matrice d'azote. En étudiant la dynamique vibrationnelle de $W(CO)_6$ en matrice de

méthane, nous avons cherché à approfondir la spécificité des matrices moléculaires et en particulier le rôle des modes du réseau sur la dynamique vibrationnelle. Le but initial était d'avoir un élément supplémentaire pour comparer la dynamique vibrationnelle de $W(CO)_6$ dans des matrices de gaz rares et moléculaires. Le méthane solide présente néanmoins une propriété particulière absente dans l'azote. A 20,4 K, il y a une transition de phase liée à la rotation des molécules de méthane [93]. L'étude de l'influence de cette transition de phase sur la dynamique vibrationnelle s'est avérée très intéressante. Je présente dans un premier temps les spécificités du méthane solide. Ensuite, nous étudierons la spectroscopie de $W(CO)_6$ en matrice de méthane. Ces résultats seront mis en parallèle avec ceux obtenus par les enregistrements d'échos de photons.

4.3.1 Caractéristiques du méthane solide

Le méthane présente une structure cristalline cubique à face centrée (fcc). De nombreux travaux ont montré l'existence d'une transition de phase structurale à 20,4 K. Dans la phase haute température (phase I), toutes les molécules de méthane tournent librement, cette phase est d'ailleurs parfois appelée "phase plastique" [94]. En dessous de 20,4 K, un ordre partiel apparaît et dans cette phase basse température (phase II), trois quarts des molécules sont orientées, le quart restant étant constitué de molécules tournant librement. La phase II est caractérisée par la coexistence de deux sites cristallographiques (figure 4.14⁶). Les molécules tournant librement sont situées dans les sites de symétrie O_h et les centres de masse des tétraèdres orientés sont dans des sites de symétrie D_{2d} . Historiquement, ce phénomène a été observé pour la première fois par un changement de chaleur spécifique à 20,4 K [96]. Cette structure a été étudiée théoriquement sur l'hypothèse d'interactions électrostatiques octopôles-octopôles [97; 98]. Les travaux expérimentaux les plus importants sur la structure du méthane solide ont été faits par des expériences de diffraction de neutrons [93; 95; 99]. Notons l'existence de deux autres phases, mais qui n'existent qu'à haute pression ($P > 200$ bar). Dans la phase III, par exemple, aucune molécule ne tourne et le réseau n'est plus cubique mais tétragonal.

Dans ces travaux, la molécule de méthane deutérée CD_4 a aussi été étudiée [93]. Le CD_4 solide présente les mêmes phases que le CH_4 solide mais les transitions ne sont pas situées aux mêmes températures. La transition I-II est localisée à 27,2 K et la transition

6. Figures reproduite d'après [95] avec l'autorisation de l'American Institute of Physics.

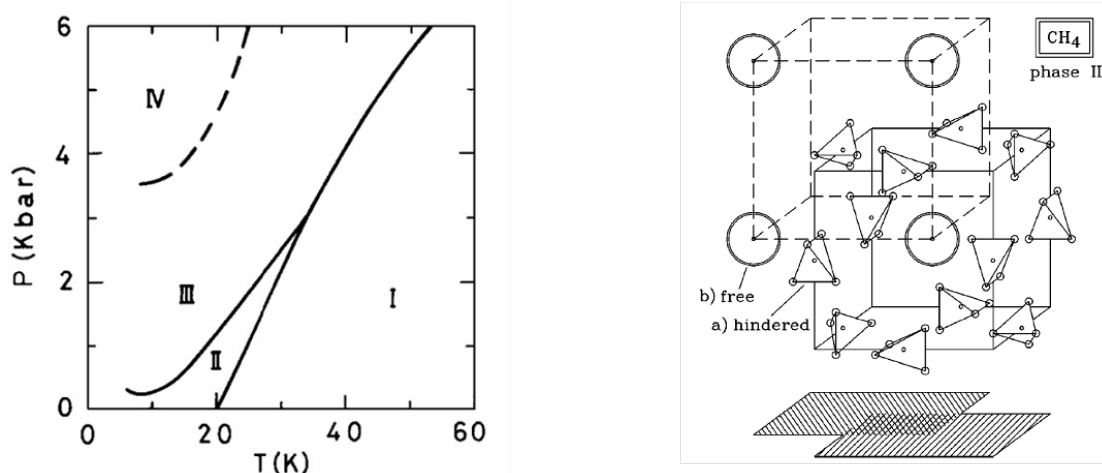


FIGURE 4.14 – **Diagramme de phase du méthane solide et structure cristalline dans la phase II.** - Figures reproduites d'après [98] et [95]. La phase II est constituée de 8 sous réseaux. Deux d'entre eux contiennent les molécules "free rotor" (représentées par des sphères), six d'entre eux contiennent les molécules orientées (représentées par des tétraèdres).

II-III à 22 K. La plus grande différence avec le CH_4 solide réside dans la possibilité d'observer le CD_4 solide dans la phase III à basse pression.

La molécule de méthane possède 4 modes de vibration actifs en infrarouge. Plusieurs travaux ont montré que ces bandes étaient sensibles à la phase et donc à la température. Nous avons ainsi caractérisé la transition de phase en étudiant le spectre infrarouge du méthane solide. Les bandes fondamentales sont extrêmement intenses, jusqu'à saturer l'absorption. On préférera les bandes harmoniques et de combinaison, de plus faible absorbance pour caractériser la transition de phase. La figure 4.15 présente l'évolution en température (tous les 1 degré) des bandes $\nu_4 + \nu_2$ à 2814 cm^{-1} et $2\nu_4$ à 2591 cm^{-1} du méthane solide.

D'après les travaux de Baciocco [100] et de Khanna [101], la position et l'intensité de ces bandes changent "brutalement" lors de la transition de phase et certaines bandes n'existent que dans la phase II. L'attribution et l'interprétation de ces bandes sont complexes et les différents auteurs ne présentent pas tous le problème de la même manière. On peut toutefois dire que toutes ces bandes résultent de la contribution des niveaux vibrationnels et des niveaux de rotation ou de libration selon le site cristallin O_h ou D_{2d} respectivement. Les sites de symétrie D_{2d} n'existant que dans la phase II, les bandes de

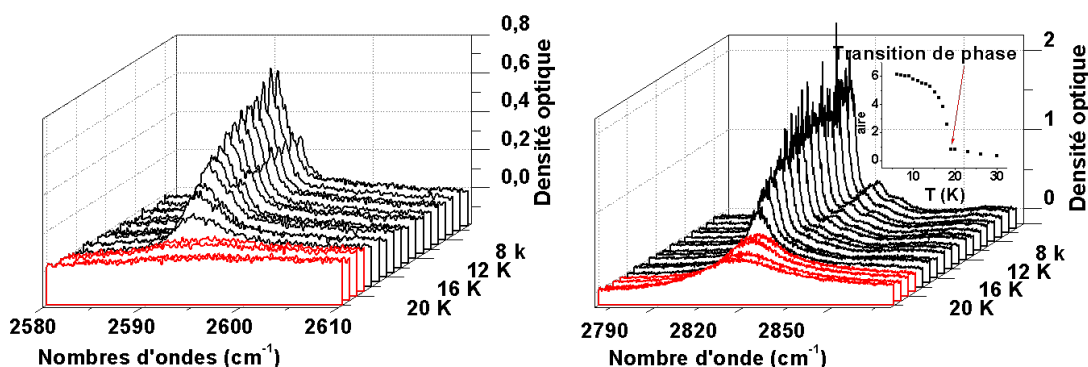


FIGURE 4.15 – **Evolution des bandes du méthane solide avec la température.** - Spectres enregistrés sur les bandes $2\nu_4$ à 2591 cm^{-1} (à gauche) et $\nu_4 + \nu_2$ à 2814 cm^{-1} du méthane solide sur un échantillon de $\text{W}(\text{CO})_6/\text{CH}_4$. En rouge sont représentés les spectres dont la température est au dessus de la transition de phase. En noir, la température est en dessous de la transition de phase. Le tracé de l'aire de la bande $\nu_4 + \nu_2$ en fonction de la température (en insert) indique que la transition de phase se situe entre 18 et 19 K.

"libration-vibration" ne sont actives que dans la phase II. C'est ce que l'on observe (figure 4.15) à ceci près que la transition de phase ne se situe pas entre 20 et 21 K comme prévu mais entre 18 et 19 K ! Ce désaccord peut être discuté. On peut naturellement mettre en doute le contact thermique entre la fenêtre et son support, ce qui expliquerait cette différence de 1 ou 2 degrés entre la température de transition de phase issue de la littérature et celle mesurée dans nos expériences. L'explication de ce désaccord serait donc instrumentale mais elle pourrait également être physique. Lors de cette expérience, la matrice de méthane n'était pas "pure", elle contenait l'impureté $\text{W}(\text{CO})_6$ piégée à une concentration de l'ordre de $2.10^{-7}\text{ mol.cm}^{-3}$ (ratio invité/hôte $\approx 2.10^{-6}$). Nous avons refait l'expérience sur une matrice de méthane pur et nous avons estimé la transition de phase entre 19 et 20 K. Il serait étonnant de penser que la présence de l'impureté puisse affecter les propriétés de l'hôte vu sa si faible concentration, mais nos mesures semblent l'indiquer. D'autre part, cette température de 20,4 K a toujours été mesurée dans la littérature pour un cristal parfait. Une matrice cryogénique est un ensemble de micro cristaux, ce n'est pas un cristal parfait et ça l'est encore moins en présence d'une impureté. Cela pourrait expliquer l'abaissement de la température de la transition de phase par rapport aux données de la littérature. On peut enfin invoquer le fait que lors du diagnostic IR, les bandes du méthane sont excitées et il est possible que la température locale soit légèrement plus haute que

celle mesurée par la sonde de température.

Nous nous doutons que les réponses infrarouges linéaires et non-linéaires d'une impureté piégée dans une matrice de méthane vont être influencées par ces propriétés particulières.

4.3.2 Spectroscopie infrarouge de $W(CO)_6$ en matrice de CH_4

La structure du spectre infrarouge de $W(CO)_6$ en matrice de CH_4 est fortement dépendante de la température de la matrice. Remarquons que tout comme dans l'azote, nous n'avons pas observé d'effets de recuit. Analysons le spectre d'absorption dans les deux phases du méthane solide. Notons que dans ces expériences, la transition de phase se situe entre 18 et 19 K.

$T > 19$ K

Dans la phase I, à haute température, le spectre n'est constitué que de deux bandes (voir la figure 4.16). En accord avec le raisonnement développé dans la section 4.2.1, on suppose que le système résulte de la coexistence de molécules de symétries différentes, situées dans des sites cristallins différents. Les deux symétries existantes sont la symétrie O_h qui présente un seul mode actif en infrarouge, le mode triplement dégénéré T_{1u} et la symétrie D_{4h} qui présente deux modes actifs en infrarouge. Il y a donc une différence avec la structure du spectre dans l'azote, où une symétrie D_{2h} avait été mise en évidence. En revanche, le pourcentage de molécules de symétrie abaissée reste le même : 60 %. Les deux modes actifs en infrarouge en symétrie D_{4h} sont un mode E_u doublement dégénéré et ayant la même énergie que le mode T_{1u} en symétrie O_h et un mode A_{1u} . L'abaissement de symétrie de la molécule est la conséquence d'un environnement local anisotrope. Dans l'azote, l'existence de trois modes de vibration pour les molécules de symétrie abaissée traduisait une anisotropie dans les trois directions de l'espace. Dans la phase I du méthane, la levée de dégénérescence ne se fait que le long d'une seule direction de l'espace. Notons que comme dans N_2 la bande de plus haute énergie (A_{1u} en symétrie D_{4h} ou B_{1u} en symétrie D_{2h}) est plus affectée par l'environnement ce qui explique qu'elle est plus large et structurée que les autres.

$T < 18$ K

A la transition de phase, la partie de basse énergie (entre 1978 et 1984 cm^{-1}) du spectre

se structure. La dégénérescence du mode E_u est levée et apparaissent alors les modes B_{2u} et B_{3u} , caractéristiques de la symétrie D_{2h} (cf figure 4.16). Le passage à la phase II du méthane se caractérise par un abaissement de symétrie des molécules D_{4h} de $\text{W}(\text{CO})_6$ menant à une levée de dégénérescence. Le spectre est ainsi composé de quatre bandes. On remarquera qu'elles sont toutes dédoublées, l'écart entre chaque doublet étant d'environ $0,45 \text{ cm}^{-1}$. Cette signature typique d'effets de sites reflète bien l'anisotropie de l'environnement. Nous avons relevé dans le tableau 4.5 les positions, largeurs et intensités des principales bandes à $T=8 \text{ K}$. En dessous de 18 K , la levée de dégénérescence est de plus en plus marquée. Nous avons relevé sur la partie droite de la figure 4.17 les positions des bandes de la structure basse énergie en fonction de la température. La bande B_{2u} se décale vers les hautes énergies tandis que la bande B_{3u} se décale vers les basses énergies. Ces deux bandes s'éloignent de la bande T_{1u} , dont la position reste constante avec la température. La position de ces bandes en fonction de la température a été ajustée par l'expression 4.1 qui donne l'évolution de la position d'une bande vibrationnelle lors du couplage avec un mode du réseau. Pour toutes les bandes, on extrait une énergie de phonon de l'ordre de 20 cm^{-1} , que l'on peut attribuer au deuxième mode rotationnel de la molécule de méthane ($21,3 \text{ cm}^{-1}$) [102]. Nous interprétons donc l'évolution de la position des bandes de la structure basse énergie dans la phase II de la manière suivante. A très basse température, les 3 bandes sont bien distinctes à cause d'interactions statiques avec les molécules de méthane bien orientées. Lorsque la température augmente, la densité d'occupation du mode de rotation augmente et tend à rapprocher les bandes B_{2u} et B_{3u} pour former en phase I une seule bande E_u en symétrie D_{2h} . Ce phénomène est appelé le *motional narrowing* [11] (affinement causé par la rotation des molécules environnantes) : le mouvement de rotation des molécules de méthane brouille les interactions statiques induites par les molécules orientées. Au fur et à mesure que ces modes de rotation sont de plus en plus présents, l'environnement vu par les différents groupes CO devient identique (à l'exception de la bande de haute énergie). Ainsi, à la température de la transition de phase, le spectre n'est constitué que de deux bandes d'absorption.

A notre connaissance, c'est la première fois que la transition de phase du méthane solide est observée par spectroscopie infrarouge d'une impureté piégée en matrice de méthane. Pasternak et al. [103] avaient observé ladite transition de phase en examinant l'effet Mössbauer sur un atome de Fe piégé en matrice de méthane. Maki et al. [104] ont piégé la molécule de CO en matrice de CH_4 et affirment ne pas avoir vu de changement sur

4.3. DYNAMIQUE VIBRATIONNELLE DE $W(CO)_6$ EN MATRICE DE MÉTHANE CH_4

Bande	Position (cm^{-1})	Aire (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})
B_{3u}	1979,7	0,28	0,5
T_{1u}	1981	0,6	1
B_{2u}	1983	0,15	0,5
B_{1u}	1987	0,2	1,2

TABLE 4.5 – Fréquences d'absorption de $W(CO)_6$ en matrice de méthane à 8 K.

le spectre d'absorption infrarouge lors de la transition de phase. Cela nous laisse alors suggérer que c'est grâce à la triple dégénérescence du mode T_{1u} de $W(CO)_6$ que l'on peut observer la transition de phase. Les interactions statiques en phase II lèvent la dégénérescence du mode. En phase I, à cause de la rotation des molécules de méthane, les interactions sont dynamiques, ce qui a pour conséquence d'affiner la bande d'absorption de $W(CO)_6$.

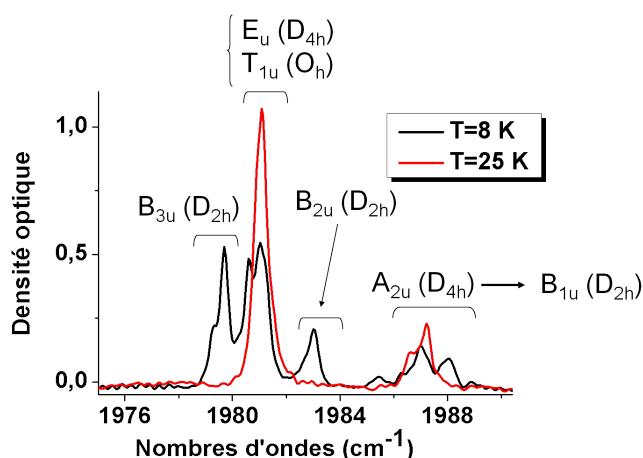


FIGURE 4.16 – Spectre infrarouge de $W(CO)_6/CH_4$ à $T=8$ K et $T=25$ K. - Dans la phase I ($T>19$ K), il y a coexistence entre molécules de symétrie O_h (un seul mode actif en IR : T_{1u} , spectre en rouge) et de symétrie D_{4h} (deux modes actifs en IR : E_u doublement dégénéré et dégénéré avec T_{1u} et A_{2u} , spectre en noir). Dans la phase II ($T\leq 18$ K), la symétrie D_{4h} devient D_{2h} et le mode E_u se sépare en B_{2u} et B_{3u} par levée de dégénérescence.

4.3.3 Mesure du temps de relaxation

Les signaux d'échos de photons en fonction du temps T (à τ fixé) présentent un caractère assez singulier. La forme des signaux évolue significativement avec la température et

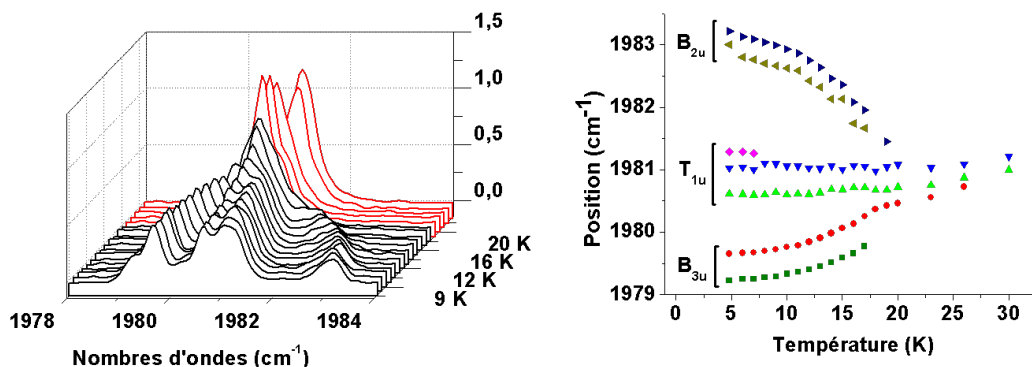


FIGURE 4.17 – Evolution de la structure basse énergie du spectre de $W(CO)_6/CH_4$ en fonction de la température. - A gauche, représentation des spectres d'absorption pour des températures entre 5 et 30 K. A droite, positions des bandes observées en fonction de la température.

il semble qu'il y ait un changement brusque à la transition de phase. La figure 4.18 présente des signaux $S(T)$ enregistrés à $\tau=0$ ps pour des températures allant de 8 à 30 K. Les signaux sont constitués de deux composantes. Quelle que soit la température, les signaux possèdent une composante longue identique. La figure 4.19 présentent les signaux enregistrés à $T=8$ K et à $T=20$ K normalisés sur la composante longue du signal : les signaux sont superposables pour $T>13$ ps. Quant à la composante courte, elle est significative pour $T<13$ ps, comme le montre l'agrandissement représenté en échelle logarithmique de la figure 4.18. Cette composante est très importante pour les signaux enregistrés en phase I ($T>19$ K). En dessous de la transition de phase, elle est plus faible. Pour $T=18$ K et $T=14$ K, on la distingue encore mais à $T=8$ K, on ne la voit plus du tout. Nous discuterons de l'origine de cette composante courte dans la section 4.3.5.

La composante longue est comparable aux résultats obtenus dans l'azote et dans l'argon. En ajustant la composante longue par l'expression 4.3 qui donne l'expression générale des signaux $S(T)$ dans le cas où la dynamique suit deux étapes (T_1 et T_g), on trouve une valeur de $T_1=100 \pm 20$ ps et $T_g>500$ ps. Le résultat de l'ajustement est présenté sur la figure 4.19. Nous prendrons ces valeurs pour la modélisation des signaux d'échos stimulés $S(\tau)$.

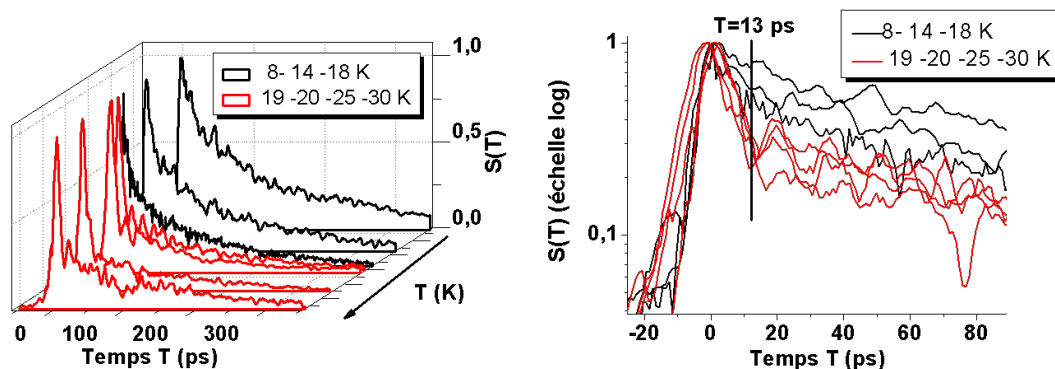


FIGURE 4.18 – Evolution des signaux d'écho de photons $S(T)$ de $W(CO)_6/CH_4$ en fonction de la température. - A gauche, représentation en trois dimensions, les signaux sont normalisés. A droite, représentation en échelle logarithmique. En rouge, sont représentés les signaux en phase I ; en noir, les signaux en phase II.

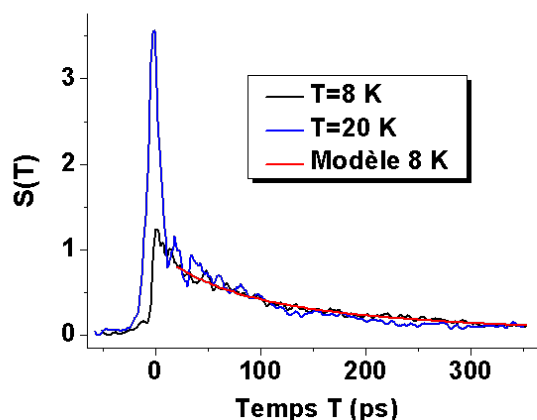


FIGURE 4.19 – Signaux $S(T)$ de $W(CO)_6/CH_4$ pour deux températures. - Les signaux expérimentaux sont normalisés de manière à se superposer sur la composante longue. Le signal à $T=8$ K est modélisé (en rouge) par l'expression 4.3

4.3.4 Échos de photons stimulés

Nous avons enregistré des signaux d'écho de photons stimulés $S(\tau)$ à T fixé pour des températures entre 5 et 35 K. Nous nous sommes tout d'abord demandé quelle pouvait être l'influence sur la forme des signaux $S(\tau)$ de la composante courte observée sur les signaux $S(T)$. Lorsque le temps T est très court ($T < 10$ ps, inférieur à la composante courte), il y a une dépendance en T de la décroissance des signaux $S(\tau)$. La figure 4.20 présente deux signaux enregistrés à $T = 14$ K pour $T = 2$ ps et $T = 5$ ps. En les ajustant par une exponentielle décroissante, on trouve un temps de décroissance égal à 12 ps pour la courbe noire ($T = 2$ ps) et un temps égal à 16 ps pour la courbe rouge ($T = 5$ ps). Nous avons vérifié ce comportement pour plusieurs températures. Lorsque $T > 10$ ps, il n'y a plus d'influence de ce paramètre sur la décroissance des signaux $S(\tau)$.

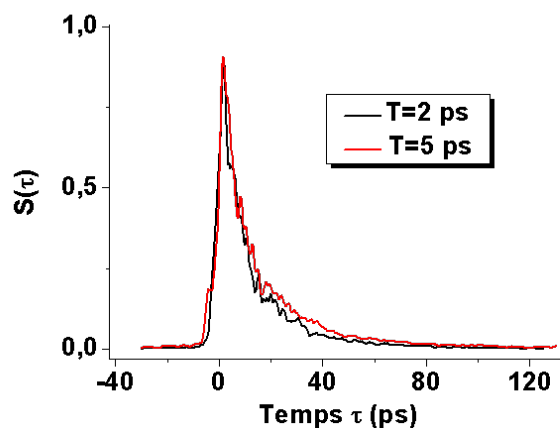


FIGURE 4.20 – Signal d'écho de photons stimulé de $\text{W(CO)}_6/\text{CH}_4$ à 14 K. - En noir, $T = 2$ ps. En rouge $T = 5$ ps.

Nous avons donc choisi de fixer un temps T suffisamment grand pour "dépasser" la composante courte des signaux $S(T)$. Nous considérons ainsi que la réponse non-linéaire peut être analysée de la même manière qu'en matrice d'azote. Les figures 4.21 et 4.22 présentent des signaux d'échos de photons stimulés obtenus à deux températures. Pour modéliser ces signaux, nous avons utilisé le modèle du paragraphe 4.2.2. L'échantillon est composé de deux familles de molécules présentant chacune trois modes de vibration (éventuellement dégénérés). La réponse non-linéaire résulte donc d'interférences entre les polarisations issues des deux familles de molécules. A cause de la présence de plusieurs

modes de vibration, la réponse non-linéaire est susceptible de présenter des battements quantiques. Nous avons utilisé pour la modélisation les paramètres déduits du spectre d'absorption (voir le tableau 4.5). Nous supposons que le raisonnement sur les décalages anharmoniques et les coefficients de corrélation entre modes de vibration que nous avons proposé en matrice d'azote est également valable en matrice de méthane. Quelle que soit la température, nous avons considéré un temps de relaxation des populations égal à $T_1=80$ ps et un temps de repopulation de l'état fondamental égal à $T_g=500$ ps, en accord avec l'analyse de la figure 4.19. Le rapport des populations entre les deux familles de molécules est identique à celui déterminé en matrice d'azote : $N_{D_{4(2)h}}/N_{O_h}=1,5$. A $T=8$ K (figure 4.21), le signal est asymétrique autour de $\tau=0$; l'élargissement spectral est fortement inhomogène. Pour modéliser la décroissance, nous avons supposé que les temps de déphasage étaient identiques pour toutes les transitions du système. Nous avons ainsi déterminé un temps $T_2=110$ ps ($\gamma_{homo}=0,1$ cm⁻¹). Le signal présente des battements quantiques à 14,5 cm⁻¹ que nous avons attribués au décalage anharmonique diagonal (valeur très proche de celle déterminée en matrice d'azote : 14,7 cm⁻¹). Comme en matrice d'azote, notre modèle est insuffisant pour reproduire ces oscillations. Il nous a donc fallu introduire un piédestal large de 50 cm⁻¹ afin de reproduire ces oscillations (graphe au milieu de la figure 4.21). Pour ce piédestal, $T_2=100$ ps et le rapport $N_{piédestal}/N_{O_h}=2$. Les battements quantiques et les interférences de polarisations causés par la présence de plusieurs modes de vibration ne sont que très faiblement visibles, à cause de la nature fortement inhomogène de l'élargissement spectral.

A $T=25$ K, (figure 4.22), le signal est beaucoup plus symétrique autour de $\tau=0$; la contribution inhomogène n'est donc plus dominante. Nous remarquons que la transformée de Fourier du signal présente un pic à 5,9 cm⁻¹, valeur égale à l'écart spectral entre les deux bandes d'absorption. Il est principalement dû à des battements quantiques entre les modes A_{2u} et E_u des molécules de symétrie D_{4h} ; la contribution des interférences de polarisations entre le mode T_{1u} (symétrie O_h) et le mode A_{2u} (symétrie D_{4h}) est négligeable. En comparaison avec le signal à $T=8$ K, la nature homogène de l'élargissement spectral entraîne une plus grande intensité de ce pic mais rend absent le pic à 14,5 cm⁻¹ dû à l'anharmonicité. Nous n'avons pas ainsi eu besoin d'introduire le piédestal pour modéliser le signal de la figure 4.22. Le temps de déphasage, supposé identique pour toutes les transitions du système est ici égal à $T_2=40$ ps ($\gamma_{homo}=0,27$ cm⁻¹).

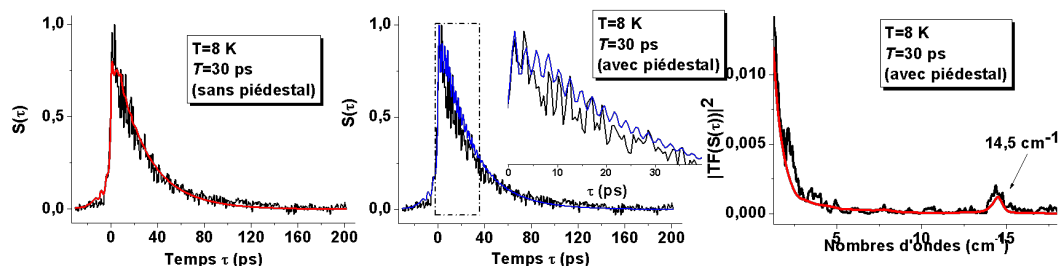


FIGURE 4.21 – **Signal d'écho de photons stimulés de $W(CO)_6/CH_4$ à 8 K.** - Pour ce signal, $T=30$ ps. Le signal expérimental est en noir, le modèle est en rouge. A gauche, le signal est modélisé (en rouge) sans considérer le piédestal. Au milieu, nous avons rajouté la contribution du piédestal (en bleu). A droite : module au carré de la transformée de Fourier du signal d'écho et modèle avec piédestal. Voir le texte pour les paramètres du modèle.

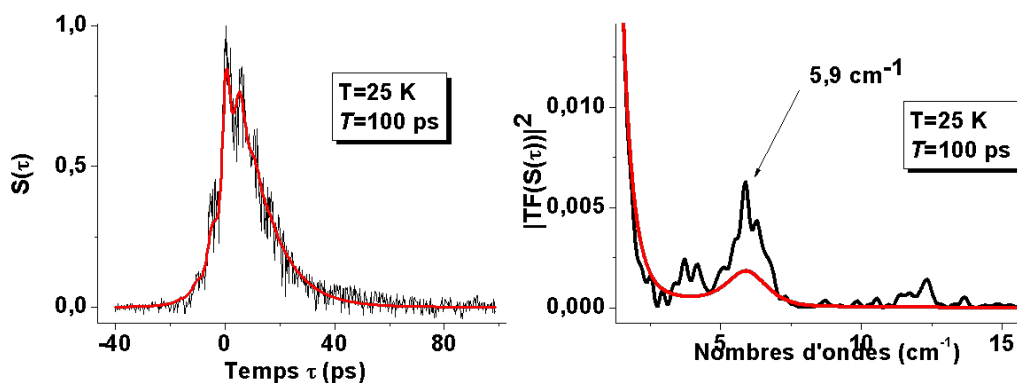


FIGURE 4.22 – **Signal d'écho de photons stimulés de $W(CO)_6/CH_4$ à 25 K.** - Pour ce signal, $T=100$ ps. Le signal expérimental est en noir, le modèle est en rouge. A droite : module au carré de la transformée de Fourier du signal d'écho. Voir le texte pour les paramètres du modèle.

L'analyse des signaux à $T=8$ K et $T=25$ K (superposés sur la figure 4.23) montre qu'il y a une forte dépendance en température de la réponse non-linéaire. Nous avons réalisé une étude systématique en température en considérant que la réponse du système est celle d'une *bande équivalente*. En utilisant l'expression 2.26 qui ne prend en considération qu'un unique système à deux niveaux, nous avons mesuré le temps de déphasage ainsi qu'un temps T_i lié à la montée des signaux $S(\tau)$ entre 5 et 35 K. Ce temps T_i correspond à une valeur "globale" de l'élargissement inhomogène (il résulte de la contribution de tous les modes de vibration, sa valeur est liée à l'écart quadratique moyen du spectre). Il est intéressant de s'interroger sur le rôle de la transition de phase sur ces signaux d'échos de photons.

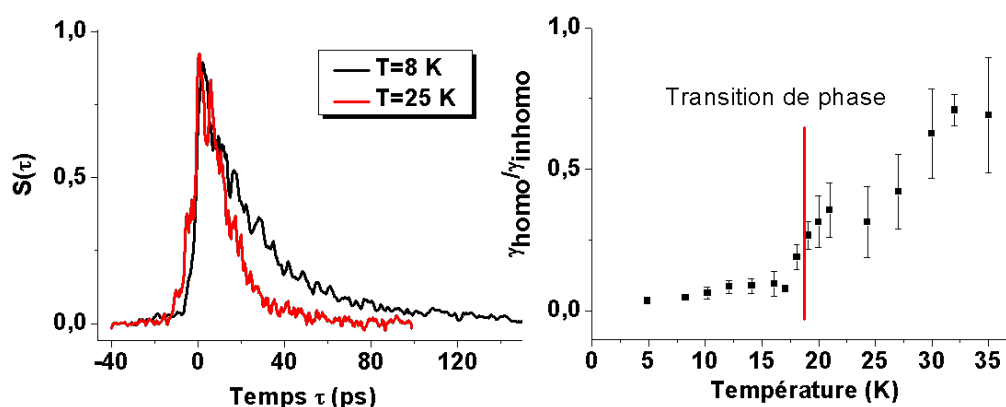


FIGURE 4.23 – **Evolution de la nature de l'élargissement spectral en fonction de la température.** - A gauche, superposition d'un signal d'écho à 8 K et à 25 K. A droite, évolution du rapport entre la largeur homogène et la largeur inhomogène "globale" en fonction de la température.

A basse température, la contribution inhomogène à l'élargissement spectral est dominante. On évalue le rapport entre la largeur homogène et la largeur inhomogène inférieur à 0,08 (cf figure 4.23). Lorsque la température augmente, le temps T_i s'allonge ce qui correspond à un affinement de la largeur inhomogène. Quant au temps de déphasage, il diminue traduisant ainsi un élargissement de la largeur homogène. On peut également observer cette évolution inversée des largeurs homogènes et inhomogènes en remarquant qu'en augmentant la température, le signal devient de plus en plus symétrique et que le rapport entre les largeurs homogènes et inhomogène augmente jusqu'à tendre vers 1 (cf. figure 4.23). A 35 K, le signal est quasiment symétrique. L'ajustement du signal d'écho

donne une largeur homogène de $0,45 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ et une largeur inhomogène de $0,67 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$. L'ajustement par une Lorentzienne du pic principale du spectre d'absorption renvoie une largeur spectrale de $1 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$, valeur égale à la somme des deux contributions.

A la transition de phase (située dans nos expériences entre 18 et 19 K), on note un changement légèrement continu mais toutefois bien marqué de l'élargissement inhomogène (figure 4.24). La contribution inhomogène déduite du temps T_i est égale à $0,7 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ en phase I et $2,1 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ en phase II. Ces observations sont cohérentes avec les résultats présentés dans la section précédente sur l'évolution de la structure basse énergie du spectre d'absorption en fonction de la température. En phase I, la bande d'absorption est fine (voir la figure 4.16). Sa largeur γ_{abs} est égale à $1 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$. En phase II, la bande se sépare en trois bandes, chacune étant dédoublée. La largeur inhomogène globale est ainsi plus importante. La valeur de $2,1 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ semble cohérente avec les spectres d'absorption mesurés.

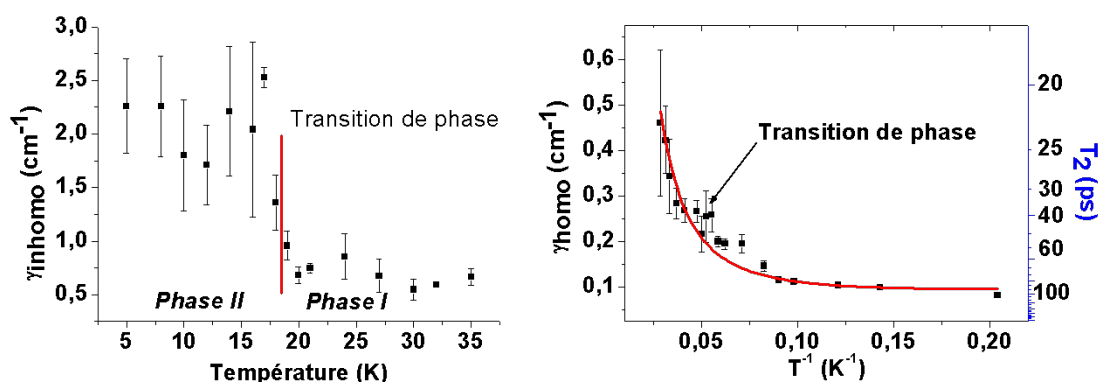


FIGURE 4.24 – **Evolution des largeurs inhomogènes et homogènes en fonction de la température.** - Quand la température augmente, la largeur homogène (à droite, représentée en fonction de $1/T$) augmente. Elle est ajustée par l'expression 4.4 (en rouge). La largeur inhomogène diminue quand T augmente

Quant à la largeur homogène, elle ne présente pas de changement brusque lors de la transition de phase. L'évolution avec la température est continue ce qui nous amène à supposer que la cause physique responsable du déphasage est indépendante de la phase dans laquelle se trouve le méthane solide. L'ajustement par l'expression 4.4 qui donne l'évolution de la largeur homogène proportionnelle au nombre de phonons d'énergie E_{ph} reproduit plutôt bien les observations. L'énergie déterminée est de $20 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$, valeur

très proche du mode de rotation à $21,3\text{ cm}^{-1}$ du méthane solide [102]. Ce mode du réseau est présent dans les deux phases du méthane solide.

Remarque : D'autres modes du réseau seraient susceptibles d'intervenir dans le déphasage. Par exemple, le mode de libration des molécules orientées en phase II a une énergie de 53 cm^{-1} . Sa contribution n'est peut être pas nulle mais elle n'est pas la cause principale du déphasage car d'une part, la largeur homogène évolue continuellement dans les deux phases et son énergie est trop élevée pour ajuster les données expérimentales.

4.3.5 Discussion et conclusion : $W(CO)_6$ en matrice de méthane

Nous avons réalisé une étude de la spectroscopie et de la réponse non-linéaire infrarouge de la molécule de $W(CO)_6$ piégée en matrice de méthane. Nous avons mis en évidence l'existence de deux familles de sites adoptant des symétries locales différentes. Dans les deux phases du méthane, il y a coexistence entre des molécules de symétrie O_h et D_{4h} (en phase I) ou D_{2h} (en phase II). La transition de phase se reflète sur la dynamique vibrationnelle. En phase I, l'élargissement est principalement homogène alors qu'en phase II, la contribution inhomogène est dominante. L'évolution de la largeur inhomogène avec la température présente une rupture nette à la transition de phase tandis que l'élargissement homogène évolue continûment. Nous avons également évoqué l'existence en phase I d'une composante courte dans les signaux $S(T)$. Son interprétation est en cours d'éclaircissement. Nous proposons toutefois quelques pistes de réflexion. Nous nous sommes tout d'abord demandé si on ne pouvait pas analyser ce comportement de la même manière que dans l'azote ou dans les gaz rares, c'est à dire par l'existence d'un mécanisme de relaxation en deux étapes impliquant deux temps T_1 et T_g . Dans ce cas là, la composante courte serait attribuée à la relaxation de l'état excité et le temps T_1 serait de l'ordre de la dizaine de ps. Quant à la composante longue, elle serait attribuée au temps de repopulation de l'état fondamental et serait de l'ordre de 250 ps. Plusieurs éléments nous ont conduits à éliminer cette hypothèse. Le modèle que nous avons utilisé pour modéliser les signaux $S(T)$ en matrice d'azote et de krypton impose un poids relatif entre les deux composantes en T_1 et en T_g . Ce poids dépend de tous les paramètres du système (largeurs spectrales, temps de déphasage, etc.). Nous n'avons pas réussi à modéliser les signaux de la figure 4.18 par ce modèle. De plus, à $T=25\text{ K}$, si cette composante courte était due à un T_1 court, elle serait inférieure à 10 ps. Or, nous avons vu qu'à cette température, le

temps de déphasage était égal à 40 ps. La condition $T_2 \leq 2T_1$ n'est donc pas remplie ce qui donne une preuve que cette composante courte n'est pas due à une rapide relaxation de l'état excité. Nous proposons une deuxième hypothèse pour interpréter ce phénomène. Jusqu'à présent, nous avons analysé la réponse infrarouge de W(CO)_6 en considérant que les échelles de temps des fluctuations de fréquences étaient découplées (limite de Bloch) : le déphasage (ou l'élargissement homogène) résulte des fluctuations rapides de l'environnement et l'élargissement inhomogène résulte des interactions statiques (infiniment lentes) avec l'environnement. Nous avons également rencontré un cas où durant le temps T , les molécules avaient une certaine probabilité de transférer leur énergie vers d'autres molécules par des transferts vibrationnels (voir la section 4.2.6). Cette dernière situation est un cas particulier de diffusion spectrale et ne peut exister qu'à forte concentration, ce qui n'est pas le cas pour les échantillons de $\text{W(CO)}_6/\text{CH}_4$. De manière générale, la diffusion spectrale correspond à un changement de fréquence de vibration de la molécule causé par des fluctuations de l'environnement sur des échelles de temps intermédiaires (entre la limite statique et la limite homogène). Les molécules de méthane ont un mouvement de rotation. Lorsque W(CO)_6 est excité, il est possible qu'il y ait une réorganisation du réseau autour de l'impureté modifiant ainsi la fréquence de vibration. Ce processus de diffusion spectrale serait ainsi lié au phonon issu de la rotation des molécules de méthane. En phase II, un quart des molécules de méthane ont un mouvement de rotation alors que toutes les molécules tournent en phase I. La transition de phase est ainsi bien visible sur les signaux de la figure 4.18. De plus, le nombre de phonons dans le réseau évolue par la loi statistique de Bose ce qui expliquerait l'évolution de cette composante courte au sein de chaque phase. Dans cette interprétation, la composante courte des signaux $S(T)$ serait due à une rapide diffusion spectrale diminuant la possibilité de se rephaser pour des grandes valeurs de T . Pour modéliser ce phénomène, il faut prendre comme point de départ l'expression générale de la polarisation non-linéaire d'ordre 3 dans le modèle de Kubo (expression 2.29) et considérer que les fluctuations sont à des échelles de temps intermédiaires. Cette interprétation en termes de diffusion spectrale n'est toutefois pas cohérente avec le fait que les temps de déphasage mesurés sont plus longs que cette composante courte. En général, en présence de diffusion spectrale, les signaux $S(\tau)$ sont d'autant plus courts que le temps T est long. Ce n'est pas notre cas au vu de la figure 4.20.

Nous proposons enfin une dernière piste de réflexion. Tokmakoff et al. [105] ont montré que la molécule de W(CO)_6 en solution de 2-méthylpentane présentait une dynamique

de relaxation d'orientation. Ils ont observé une composante courte dans des expériences pompe-sonde (analogue à nos mesures $S(T)$) assez semblable à la notre. Leur interprétation repose sur des fluctuations anisotropes de l'environnement entraînant un changement dans la direction du moment dipolaire de transition. Ce phénomène est alors dépendant de la polarisation relative entre la pompe et la sonde. Les auteurs montrent que si l'angle entre les polarisations entre la pompe et la sonde est égal à l'angle magique ($54,7^\circ$, angle pour lequel les effets de rotation n'influent pas sur la réponse non-linéaire), la composante courte disparaît. Il se pourrait que la composante courte de nos signaux provienne d'un tel phénomène. Nous prévoyons de réaliser des expériences en contrôlant la polarisation entre les faisceaux pour vérifier cette hypothèse qui nous semble la plus plausible.

4.4 Dynamique vibrationnelle de $W(CO)_6$ en matrice de gaz rares

Nous avons étudié la dynamique vibrationnelle de $W(CO)_6$ en matrice de gaz rare afin de comparer avec les résultats obtenus en matrice moléculaire. Broquier et al [31] avait examiné la dynamique de $W(CO)_6$ en matrice d'argon. Afin d'avoir des résultats complémentaires, nous avons choisi de travailler en matrice de krypton. Il s'est toutefois avéré que les résultats en matrice d'argon et de krypton étaient très similaires.

4.4.1 Spectroscopie d'absorption

La figure 4.25 présente un spectre d'absorption de $W(O)_6$ en matrice de Kr obtenu sur un échantillon à faible concentration (rapport $[W(CO)_6]/[Kr]=1.10^{-7}$). La température de dépôt était de 40 K. Ce spectre comporte plusieurs bandes et comme précédemment, nous l'avons interprété par l'existence de plusieurs familles de sites au sein de la matrice. Le spectre est plus structuré qu'en matrice d'azote mais la structure globale reste la même. Notons également que contrairement aux échantillons dans l'azote ou dans le méthane, nous avons rencontré quelques difficultés à obtenir des conditions expérimentales reproductibles. En changeant légèrement certains paramètres (concentration, température de dépôt, vitesse de dépôt, etc.), les intensités relatives des bandes d'absorption sont modifiées. Ce problème provient sûrement du caractère *mou* des matrices de gaz rares ; les interactions entre le réseau et l'impureté sont moins importantes que pour les matrices

moléculaires. Le spectre de la figure 4.25 (en rouge) est structuré et présente au moins 5 bandes. Le tableau 4.6 donne les fréquences et les largeurs des 5 principales bandes observées sur ce spectre. Il existe certainement plusieurs familles de sites de symétrie abaissée D_{2h} ou D_{4h} , rendant l'interprétation du spectre assez difficile. Nous proposons néanmoins l'attribution suivante établie par analogie avec les résultats obtenus en matrice d'azote. La bande 1 serait attribuée au mode T_{1u} en symétrie O_h et au mode B_{3u} en symétrie D_{2h} (ou D_{4h}). La bande 2 correspondrait au mode B_{2u} en symétrie D_{2h} (ou D_{4h}). Le mode B_{1u} correspondrait à la bande 4 ou 5. Quant à la bande 3, elle appartiendrait à une autre famille de sites.

Par le même raisonnement proposé dans la section 4.2.1, nous avons estimé le pourcentage de molécules de symétrie abaissée à 60 %. En faisant varier la température de la matrice entre 5 et 50 K, nous n'avons pas observé de changement visible sur le spectre d'absorption. Il n'y a pas comme dans l'azote ou dans le méthane de déplacement spectral ou d'affinement des bandes d'absorption. En revanche, une augmentation de température peut entraîner un effet de recuit et ainsi modifier la proportion de molécules de symétrie abaissée. Le fait d'augmenter la température, d'attendre quelques minutes puis de redescendre à la température initiale peut entraîner une réorganisation du réseau et ainsi favoriser la famille de site la plus stable. La figure 4.25 illustre un tel effet (spectre en noir). Le recuit à 60 K modifie légèrement les rapports d'intensités entre les bandes ; il y a une augmentation de la bande 1, attribuée au mode T_{1u} accompagnée d'une diminution des bandes associées aux familles de sites de plus basse symétrie. Dans les solides cryogéniques, la réorganisation du réseau lors du recuit peut s'expliquer par un changement des propriétés thermodynamiques. Par exemple, pour le krypton, à partir de $T \approx 45$ K, il y a une augmentation du coefficient de compressibilité [39] sûrement à l'origine de la réorganisation de la matrice.

4.4.2 Spectroscopie non-linéaire

Nous avons réalisé des expériences d'échos de photons sur $\text{W(CO)}_6/\text{Kr}$ entre 25 et 50 K. Nous n'avons pas pu descendre en dessous de 25 K car la matrice devenait toute craquelée, rendant impossible l'enregistrement d'échos de photons à cause de la trop grande diffusion des faisceaux incidents dans la direction de l'écho. Nous avons également réalisé les mêmes expériences en matrice d'argon (non présentées ici) ; les résultats dans les

4.4. DYNAMIQUE VIBRATIONNELLE DE $\text{W}(\text{CO})_6$ EN MATRICE DE GAZ RARES

Bande	Attribution	Position (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})
1	T_{1u}/B_{3u}	1981,3	1
2	B_{2u}	1982,7	0,8
3		1983,8	0,4
4	B_{1u}	1985,7	0,7
5		1986,7	0,4

TABLE 4.6 – Fréquences d'absorption et largeurs spectrales de $\text{W}(\text{CO})_6 / \text{Kr}$ à 25 K (avant recuit).

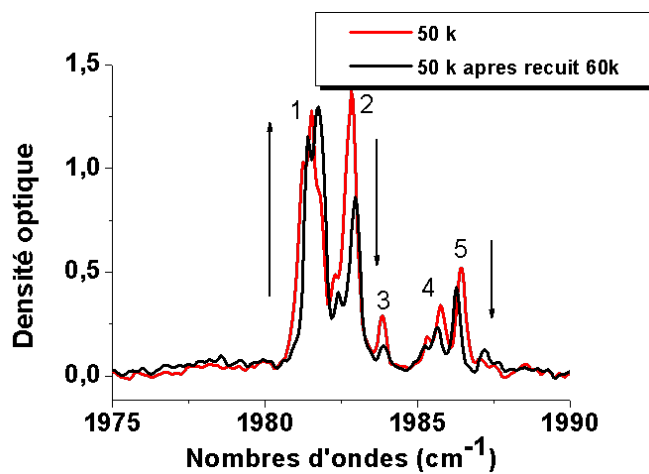


FIGURE 4.25 – Spectre d'absorption de $\text{W}(\text{CO})_6 / \text{Kr}$ à $T=50$ K et effet de recuit. - En rouge : spectre avant recuit. En noir : spectre après un recuit à $T=60$ K.

deux matrices de gaz rares sont similaires.

La mesure du temps de relaxation des populations de $W(CO)_6$ en matrice de krypton est présentée sur la figure 4.26 à 35 K. Le caractère non mono-exponentiel de cette décroissance est évident. Une modélisation par l'expression 4.3 qui prend en compte les temps T_1 et T_g montre l'existence de deux dynamiques pour le système que nous avons attribuées à un temps de relaxation des populations "rapide" ($T_1=80 \pm 20$ ps) et un temps de repopulation de l'état fondamental plus long d'au moins un ordre de grandeur ($T_g=1,5$ ns). Ce temps T_1 était indépendant de la température entre 25 et 50 K.

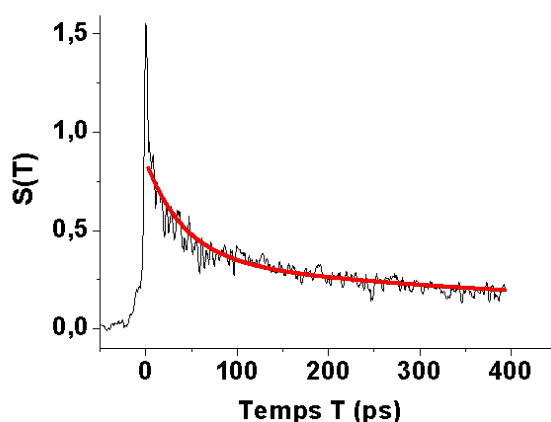


FIGURE 4.26 – **Mesure du temps de relaxation des populations de $W(CO)_6/Kr$ à 35 K.** - La décroissance est non mono-exponentielle. Le signal expérimental (en noir) est modélisé (en rouge) par l'équation 4.3, on en déduit $T_1=80 \pm 20$ ps et $T_g=1,5$ ns.

La figure 4.27 présente une mesure d'écho de photons stimulés $S(\tau)$ pour $T=30$ ps. Nous n'avons pas observé d'effets de température sur les signaux $S(\tau)$ entre 25 et 50 K, en accord avec les observations de Broquier et al. [31] en matrice d'argon.

Le premier constat que nous pouvons faire au vu de ce signal est qu'il est asymétrique : l'élargissement spectral est donc inhomogène. Nous avons ajusté ce signal (voir figure 4.27) en utilisant le modèle "complet" d'interférences de polarisations entre les deux principales familles de sites développé pour $W(CO)_6$ en matrice d'azote. En supposant un temps de déphasage identique pour toutes les transitions, nous avons trouvé $T_2=100$ ps. Il faut néanmoins avouer que ce modèle n'est pas suffisant car le signal présente une curieuse décroissance non mono-exponentielle dont l'explication reste encore incertaine. On pourrait bien entendu, modéliser le signal en imposant des temps de dé-

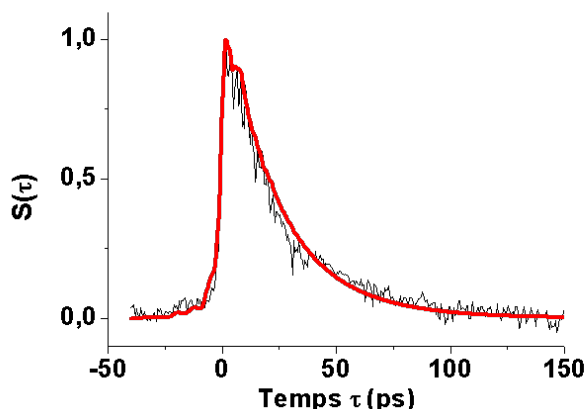


FIGURE 4.27 – **Signal d'écho de photons stimulés de $W(CO)_6/Kr$ à 35 K.** - Le temps $T=30$ ps. Le signal est modélisé par l'expression 4.2 pour deux familles de sites. Les paramètres issus du spectre d'absorption sont donnés dans le tableau 4.6. $T_2=100$ ps ($\gamma_{homo}=0,1$ cm^{-1}), $T_1=80$ ps, $T_g=1,5$ ns. Les autres paramètres sont identiques à ceux de la figure 4.8.

phasage différents pour les différentes familles de molécules. Toutefois, ce caractère non mono-exponentiel est présent quelle que soit l'allure du spectre et le pourcentage de molécules de symétrie abaissée. Un tel comportement pourrait également être expliqué par de la diffusion spectrale mais nous avons très rapidement éliminé cette hypothèse car d'une part, ce caractère bi-exponentiel est présent quelle que soit la concentration de l'échantillon et surtout, il n'y a aucune évolution de la forme des signaux lorsque l'on fait varier le temps T (condition *sine qua non* pour observer de la diffusion spectrale).

La largeur homogène correspondante est de $0,1$ cm^{-1} , valeur très faible devant les largeurs typiques des bandes d'absorption ($>1,5$ cm^{-1}) ce qui confirme que l'élargissement spectral est fortement inhomogène. Remarquons que les valeurs de T_2 mesurées dans nos expériences sont 2 fois plus faibles que celles proposées dans l'article [31]. Broquier et al. avaient mesuré $T_2=200$ ps, valeur limitée par le temps de relaxation des populations. Le fait de mesurer $T_2=2T_1$ entraîne un temps de déphasage pur T_2^* infini ; le déphasage est seulement dû à la relaxation. Notre valeur de T_2 est inférieure à $2T_1$, conduisant ainsi à une valeur finie de T_2^* . On trouve une valeur de T_2^* de l'ordre de 200 ps. Cette valeur est tout de même très longue, la relaxation des populations est donc la principale cause du déphasage.

4.5 Dynamique vibrationnelle en matrice dans d'autres matrices moléculaires

4.5.1 Matrice de méthane deutéré CD_4

La motivation première qui nous a conduits à piéger la molécule de $\text{W}(\text{CO})_6$ en matrice de CD_4 était de comparer avec les résultats obtenus en matrice de CH_4 . Le CD_4 présente également plusieurs phases à l'état solide et contrairement au CH_4 , la phase III est accessible à basse pression. Les températures de transitions de phase I-II et II-III sont respectivement 27 K et 22 K [93]. L'idée était donc de comparer la dynamique vibrationnelle dans les trois phases du cristal et de mettre les résultats en parallèle avec ceux obtenus dans CH_4 . Par exemple, nous nous demandions si l'élargissement spectral dans la phase I allait être de caractère plutôt homogène, si l'évolution des positions des bandes dans la phase II allait suivre un mode de rotation des molécules du réseau, si l'absence de rotation des molécules de CD_4 en phase III allait "figer" la position des bandes, si les mesures des temps de relaxation des populations allaient présenter une composante courte, etc. Toutes ces interrogations n'ont pu aboutir à cause d'une coïncidence assez gênante : une bande d'absorption du cristal de CD_4 est résonnante avec le mode d'élongation CO de $\text{W}(\text{CO})_6$! A cause de l'effet isotopique, la bande ν_4 du méthane deutéré est fortement déplacée vers le rouge par rapport au CH_4 (990 cm^{-1} pour CD_4 contre 1297 cm^{-1} pour CH_4) [106; 107]. Il s'ensuit que la première harmonique de cette bande est située à 1976 cm^{-1} [108], dans l'aile de la bande d'absorption de $\text{W}(\text{CO})_6$. Cette résonnance est illustrée sur la figure de la partie gauche de la figure 4.28 où nous avons superposé au spectre d'absorption de $\text{W}(\text{CO})_6/\text{CD}_4$ un spectre de CD_4 pur réalisé sur un échantillon ayant la même épaisseur (même densité optique). La différence conduit ainsi à un spectre de $\text{W}(\text{CO})_6$ "pur" (ne présentant que les bandes d'absorption de $\text{W}(\text{CO})_6$). Le spectre d'absorption de $\text{W}(\text{CO})_6$ est ainsi principalement composé de 2 bandes. Comme dans les sections précédentes ; elles sont attribuées au mode T_{1u} en symétrie O_h confondu avec le mode E_u en symétrie D_{4h} (pour la bande de plus basse énergie) et au mode A_{2u} en symétrie D_{4h} (pour la bande de plus haute énergie). On est donc dans une situation de coexistence entre des molécules gardant la symétrie O_h et des molécules de plus basse symétrie, D_{4h} . Le rapport des populations est quasiment égal à l'unité (52 % de molécules distordues). En descendant en température, l'allure du spectre change très peu (figure 4.28) : on ob-

serve seulement un léger élargissement des deux bandes. Contrairement à CH_4 , il n'y a pas de changement brusque de l'évolution du spectre aux transitions de phases (voir la figure 4.17). Le nombre de bandes reste égal à deux et elles ne se décalent pas en position. En revanche, les bandes d'absorption de CD_4 pur subissent un changement lors des transitions de phase. Nous en donnons un exemple sur la partie gauche de la figure 4.29. La transition II-III est visible sur la bande $3\nu_4$; la température de la transition de phase se situe entre 21 et 22 K. Ces observations sont cohérentes avec les travaux de Calvani et al. [107; 108]. Le spectre d'absorption révèle la présence de CH_4 à l'état de traces. La bande ν_4 à 1285 cm^{-1} présente un profil différent selon la phase du CD_4 (voir figure 4.29 à droite). Cela prouve qu'il est possible de sonder les transitions de phase de CD_4 par la spectroscopie infrarouge d'une impureté piégée (le CH_4 est ici une impureté au même titre que $\text{W}(\text{CO})_6$).

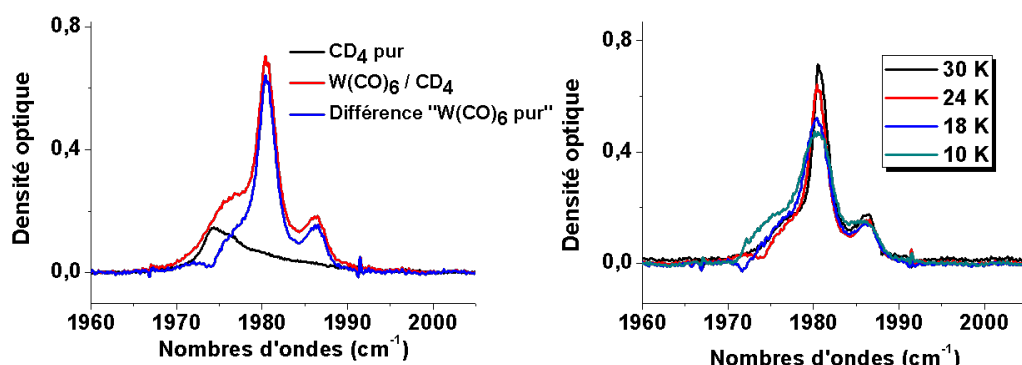


FIGURE 4.28 – **Spectres d'absorption de $\text{W}(\text{CO})_6$ en matrice de CD_4 dans la région des elongations CO à 24 K.** - A gauche, on a superposé un spectre d'absorption de CD_4 pur ; la différence entre les deux spectres est également représentée. A droite, évolution des spectres de différence pour quatre températures entre 10 et 30 K.

Cette résonnance entre la vibration de l'impureté sondée et un mode de vibration des molécules du réseau a de grandes conséquences sur les mesures d'échos de photons. La figure 4.30 présente une mesure du temps relaxation des populations (à gauche) et du temps de déphasage (à droite) de $\text{W}(\text{CO})_6$. En ajustant par une exponentielle décroissante, on trouve, et ce pour toute température, $T_2=2T_1=10\text{ ps}$. Au vu de l'expression 1.1, ce résultat signifie que le déphasage est uniquement dû à la relaxation de l'état excité, processus extrêmement rapide à cause de la résonnance avec la bande $2\nu_4$ de CD_4 . La largeur homogène sous-jacente est égale à 1 cm^{-1} et les largeurs spectrales des bandes

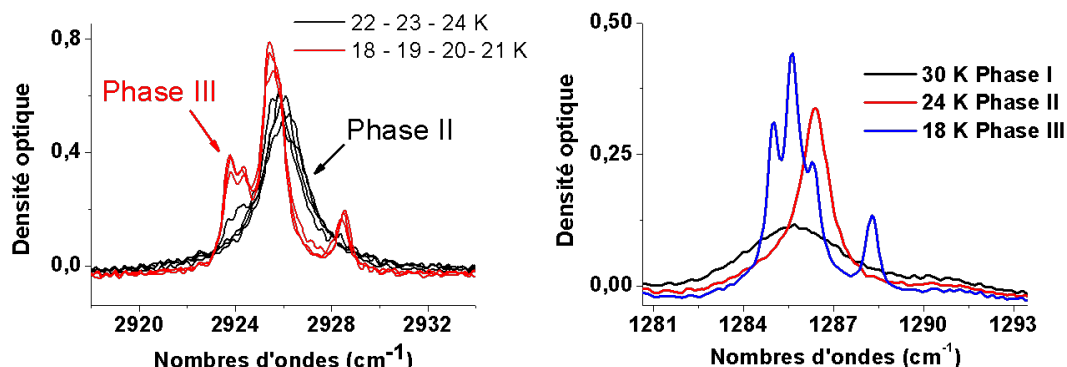


FIGURE 4.29 – **Spectres d'absorption de CD_4 pur.** - A gauche, évolution de la bande harmonique $3\nu_4$ autour de la transition de phase II-III ; la température de la transition de phase est entre 21 et 22 K. A droite, bande ν_4 du méthane CH_4 à l'état de traces dans les trois phases du CD_4 .

T_{1u} (dont la contribution au signal d'écho de photons est la plus importante) et A_{2u} sont respectivement de 2 et $1,6 \text{ cm}^{-1}$. Il y a donc une légère composante inhomogène.

Un tel cas de transfert résonnant entre une impureté et la matrice a déjà été observé. Par exemple, Vetter et al. [89] ont observé le transfert résonnant du mode d'élongation anti-symétrique de CO_2 à 2348 cm^{-1} en matrice d'azote. La molécule de N_2 possède un mode de vibration (un "vibron" dans le réseau), inactif en infrarouge à 2327 cm^{-1} . La proximité énergétique de ces deux modes entraîne un élargissement de la bande d'absorption de CO_2 .

4.5.2 Matrice de tétrafluorométhane CF_4

L'étude de la dynamique vibrationnelle de $\text{W}(\text{CO})_6$ en matrice de méthane et d'azote nous a conduits à observer certaines spécificités des matrices moléculaires comparées aux matrices de gaz rares : les couplages avec les modes du réseau (N_2 , CH_4) et les éventuelles transitions de phase (CH_4 , CD_4). Nous avons donc essayé plusieurs environnements afin de mieux caractériser ces comportements. Le CF_4 a été un de ces candidats. Il nous a fortement intéressés en raison de la présence d'une transition de phase comparable à celle du méthane solide. Nous avons obtenu quelques résultats que je vais brièvement présenter mais malheureusement, nous n'avons pu sonder cette transition de phase. J'en expliquerai la raison.

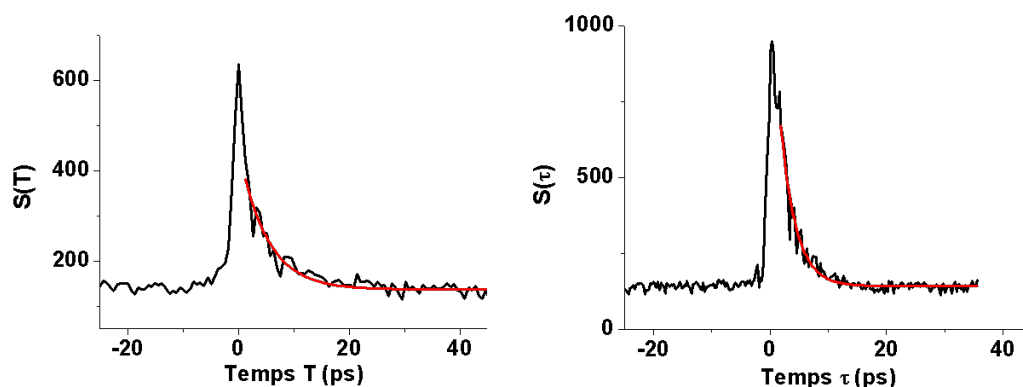


FIGURE 4.30 – **Signaux d'échos de photons de $W(CO)_6$ en matrice de CD_4 à 30 K.**
 - La décroissance des signaux est ajustée par une exponentielle décroissante. A gauche, mesure du temps de relaxation des populations. A droite, mesure du temps de déphasage par un écho à deux impulsions ($T=0$ ps).

Quelle est la structure du cristal de CF_4 ? Il devient solide à 89,5 K (à basse pression) [109; 110]. Entre 89,5 K et 76,2 K, le réseau adopte une structure rhomboédrique. Cette phase (phase I ou phase β) est dite "plastique" en raison de l'orientation désordonnée des molécules du cristal. Il y a donc une grande similarité avec la phase I du méthane solide. A 76,2 K, une transition de phase amène le cristal vers une phase ordonnée (phase II ou phase α). La structure du réseau change et devient monoclinique. Il y a donc deux paramètres physiques qui changent lors de cette transition de phase : la structure du réseau et l'orientation des molécules du cristal.

Nous avons réalisé une étude en température en enregistrant des spectres d'absorption entre 8 et 75 K. Nous n'avons pas pu aller au-delà de cette température car la matrice commence à s'évaporer à partir de 55 K ; à 70 K, l'absorbance devient très faible et à 75 K, on n'observe plus rien. La température d'évaporation est attendue à 89 K. Nous pensons que le diagnostic infrarouge (FTIR, la source IR est un glowbar) entraîne un échauffement local conduisant à l'évaporation de la matrice. Une autre raison pourrait provenir de la nature non parfaite du cristal déposé. Nous avons tout de même pu observer une évolution en température du spectre de $W(CO)_6$ en matrice de CF_4 . La figure 4.31 présente deux spectres d'absorption à $T=8$ K et $T=35$ K.

Ces spectres présentent deux bandes principales (notées A et B sur la figure 4.31) superposées à un large piédestal dont l'origine n'est pas claire. Contrairement aux matrices

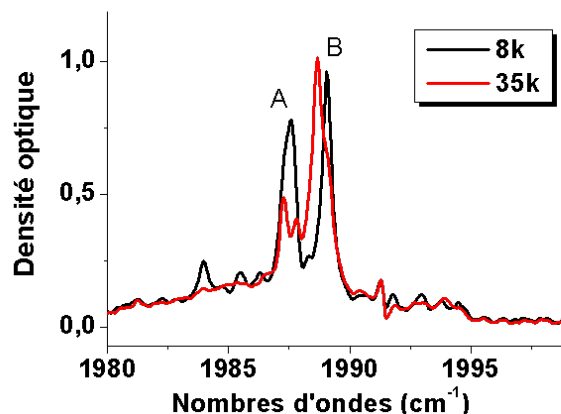


FIGURE 4.31 – Spectres d'absorption de $W(CO)_6$ en matrice de CF_4 à 8 et 35 K. - Le spectre est constitué de deux bandes A ($1987,5\text{ cm}^{-1}$) et B ($1988,7\text{ cm}^{-1}$) larges de $\approx 1\text{ cm}^{-1}$ reposant sur un piédestal large de $\approx 7\text{ cm}^{-1}$.

étudiées, il est curieux que la bande de plus basse énergie soit moins intense que celle de plus haute énergie. Nous restons donc prudents sur l'attribution de ces bandes. Il existe très certainement plusieurs familles de sites de symétrie différente mais nous ne pouvons pas affirmer qu'elles sont identiques à celles observées dans les autres matrices. Il ne faut pas oublier que le réseau du cristal de CF_4 n'est plus cfc (comme dans les matrices de gaz rares, d'azote et de méthane) mais rhomboédrique ; les sites de piégeage sont différents. Alors que le paramètre de maille (en réseau cfc) dans les précédentes matrices était de l'ordre de 0,4 nm, ceux du réseau de CF_4 sont : $a=0,84\text{ nm}$, $b=0,43\text{ nm}$, $c=0,83\text{ nm}$ et $\beta=119,6^\circ$. Remarquons que la distance entre plus proches voisins est toutefois toujours plus petite que le diamètre de la molécule de $W(CO)_6$ (0,78 nm).

Les mesures d'échos de photons ont été assez difficiles à cause des problèmes de diffusion. La matrice n'est pas transparente du tout, entraînant ainsi la diffusion des faisceaux individuels dans la direction de l'écho et donc un mauvais rapport signal à bruit. Ces problèmes sont d'autant plus importants que la température est élevée. Nous avons donc enregistré des signaux entre 20 K et 35 K et nous n'avons pas observé de changement visible.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4.32. Le signal $S(T)$ (à gauche de la figure 4.32) comporte un "spike" très intense suivi d'une longue décroissance en deux composantes. En modélisant cette décroissance par l'expression 4.3, nous avons déter-

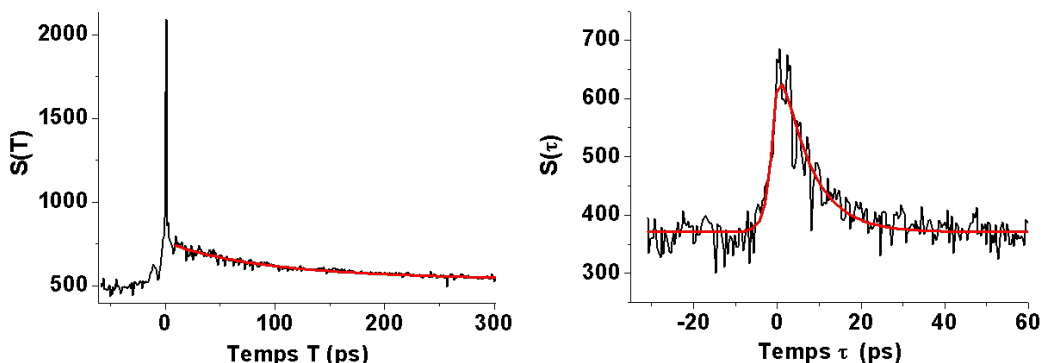


FIGURE 4.32 – **Signaux d'échos de photons stimulés de $W(CO)_6$ en matrice de CF_4 à 35 K.** - A gauche, la mesure du temps de relaxation des populations donne $T_1=120$ ps et $T_g=1,5$ ns. A droite, écho stimulé, $T=20$ ps. On mesure un temps de déphasage égal à $T_2=28$ ps.

miné un temps de relaxation des populations $T_1=120$ ps et un temps de repopulation de l'état fondamental $T_g=1,5$ ns. L'asymétrie du signal d'écho stimulé $S(\tau)$ (partie droite de la figure 4.32) nous indique que la contribution inhomogène à l'élargissement spectral est dominante. A cette température, les molécules du cristal sont orientées favorisant ainsi les interactions statiques avec l'impureté piégée. La décroissance étant à caractère mono-exponentiel, nous avons modélisé ces signaux par l'expression 2.26 en ne considérant qu'un unique système à deux niveaux et un élargissement inhomogène de forme Lorentzienne. Le temps de déphasage déterminé, $T_2=28$ ps correspond à une largeur homogène de $0,38 \text{ cm}^{-1}$. Le temps τ_{abs} déterminé à partir de la montée du signal est égal à 2,7 ps, correspondant à une largeur spectrale globale égale à $3,9 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est plus importante que les largeurs des bandes A et B ($\approx 1 \text{ cm}^{-1}$), ce qui indique que le piédestal contribue à la réponse non-linéaire. Remarquons que $\gamma_{homo} < \gamma_{abs}$; cela confirme que la contribution inhomogène est dominante. On remarque de plus que $T_1 > T_2$ par un ordre de grandeur. Il existe donc un temps de déphasage pur fini, de l'ordre de $T_2^*=35$ ps.

4.6 Discussion : $W(CO)_6$ en matrice cryogénique

4.6.1 Comparaison entre les spectres d'absorption

Essayons de dresser la liste des points communs et des différences entre les six environnements cryogéniques étudiés. La figure 4.33 rassemble les spectres d'absorption de $W(CO)_6$ dans les différentes matrices étudiées. Typiquement, les largeurs de bandes sont du même ordre de grandeur pour toutes les matrices étudiées ($0,5\text{-}3\text{ cm}^{-1}$). A l'exception du méthane à haute température (dont la largeur est la plus fine), toutes les bandes sont élargies de manière inhomogène. En mettant de côté le CF_4 dont la structure n'est pas cubique, tous les spectres traduisent la coexistence de deux familles de molécules de symétries différentes : O_h et D_{2h} ou D_{4h} (à une proportion allant de 50 % à 65 %).

La position du mode T_{1u} couvre une petite dizaine de cm^{-1} allant de 1980 cm^{-1} en matrice de CH_4 à 1989 cm^{-1} en matrice de CF_4 . Bien que plusieurs facteurs influent sur cette position spectrale (paramètre de maille, structure du réseau, influence des phonons, etc.), il est possible d'établir un lien qualitatif avec la polarisabilité des constituants du réseau. En se souvenant que la fréquence d'absorption de $W(CO)_6$ en phase gazeuse est de 1998 cm^{-1} , la partie droite de la figure montre que plus la polarisabilité des constituants du réseau est grande, plus la fréquence du mode T_{1u} est décalée vers les basses énergies. Ce raisonnement est assez qualitatif mais il illustre la nature des interactions statiques multipolaires entre une impureté et le réseau.

4.6.2 Mécanisme de la relaxation des populations

Mis à part le cas de $W(CO)_6$ en matrice de CD_4 pour lequel la relaxation des populations s'effectue par transfert résonnant avec un vibron du réseau, le mécanisme de relaxation vibrationnelle de $W(CO)_6$ est globalement identique pour toutes les matrices étudiées et les valeurs caractéristiques de T_1 sont de la centaine de picosecondes. Nous avons vu que la composante courte dans les signaux $S(T)$ mesurés en matrice de méthane provenait d'un phénomène différent de la relaxation de l'état excité. De manière générale, la relaxation vibrationnelle peut s'effectuer de manière radiative par émission spontanée d'un photon ou de manière non-radiative par transferts vers d'autres modes de vibration. $W(CO)_6$ est constitué de six groupements CO. Qu'en est-il donc de la relaxation des popu-

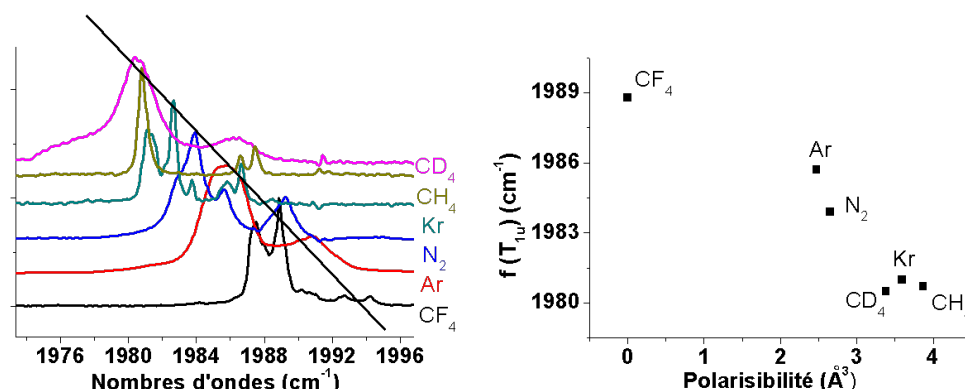


FIGURE 4.33 – **Spectres d’absorption infrarouge de $W(CO)_6$ dans les 6 matrices cryogéniques étudiées.** - A gauche, spectres d’absorption dans les 6 matrices étudiées. Tous les spectres ont été enregistrés à $T=20$ K. A droite, nous avons tracé la position du mode T_{1u} en fonction de la polarisabilité des molécules constituant le réseau.

lations du monoxyde de carbone ? Quelle que soit la matrice, la relaxation vibrationnelle de CO s’effectue par transferts radiatifs et les temps T_1 du mode d’élongation CO (du monoxyde de carbone) ont été mesurés supérieurs à la milliseconde [111; 112; 40]. Ce temps est très grand devant ceux mesurés pour $W(CO)_6$. Il est possible de calculer un temps caractéristique de transfert radiatif pour $W(CO)_6$. Ce temps est proportionnel au carré du moment dipolaire de transition. Il y a un facteur 10 entre les moments dipolaires de transition de CO et du mode T_{1u} de $W(CO)_6$. Si le temps de transfert radiatif est égal à 10 ms pour CO, il devrait être égal à $100 \mu s$ pour $W(CO)_6$, valeur très grande devant les temps mesurés. Il faut donc invoquer un autre processus pour rendre compte de la relaxation vibrationnelle de cette molécule. Elle s’effectue probablement par des transferts intramoléculaires vers des harmoniques et des bandes de combinaison de modes de plus basse énergie de la molécule [19; 22; 45]. Ces modes ont été observés en phase cristalline [113; 80] et en solution de CCl_4 [81]. Les principaux modes de basse fréquence sont le mode de pliage W-C-O (dont les fréquences ont été mesurées à 480 et 584 cm^{-1}) et le mode d’élongation W-C (376 et 430 cm^{-1}). L’état excité peut donc transférer son énergie vers une combinaison de ces modes de basse énergie plus un éventuel phonon du réseau qui peut venir assister le processus (pourvu que le défaut d’énergie soit inclus dans la bande de phonon $<100 \text{ cm}^{-1}$). Quatre quanta de ces modes de basse fréquence sont au minimum nécessaires pour être qu’il y ait résonance avec le mode T_{1u} . La repopulation de l’état fondamental passe alors par la désexcitation de cette *cascade* de niveaux inter-

médiales ; la désexcitation se fait en quatre étapes rendant le processus très long. Ceci explique pourquoi les signaux $S(T)$ comportent deux composantes que nous avons analysées en introduisant les temps T_1 et T_g respectivement de relaxation de l'état excité et de repopulation de l'état fondamental.

Qu'en est-il dans les autres types d'environnement ? En solution et dans les solides amorphes [19; 22; 21], il n'est jamais fait mention d'une dynamique en deux étapes impliquant l'existence de deux temps T_1 et T_g . En revanche, les travaux en phase gazeuse mentionnent l'existence d'un tel processus en deux étapes [24; 25]. Myers et al. [25] ont réalisé des expériences pompe-sonde infrarouges sur la molécule de $W(CO)_6$ en phase gazeuse à une pression suffisamment faible (concentration $\approx 0,05$ mol/L ; le temps moyen entre deux collisions est de l'ordre de la microseconde) et à une température de 326 K. Ils ont ainsi mesuré un temps de relaxation de l'état excité T_1 égal à 1,28 ns et un temps de retour à l'état fondamental T_g supérieur à 100 ns. Ils ont remarqué qu'en ajoutant progressivement une pression d'argon, les collisions deviennent de plus en plus fréquentes et tendent à raccourcir le temps de retour à l'état fondamental jusqu'à obtenir une décroissance mono-exponentielle. Comme en solution, cette situation signifie que $T_1=T_g$. Il semblerait que nos résultats soient donc plus comparables à ceux obtenus en phase gazeuse qu'à ceux obtenus en solution. Il faut rester prudent sur la comparaison avec les résultats de Myers et al. Leurs arguments pour justifier un très lent retour à l'état fondamental sont bien intuitifs : *"because the molecules are collision free, the extra 2000 cm^{-1} cannot leave the molecule"* [25]. La dissipation de l'énergie déposée dans les modes de basse énergie ne peut s'effectuer que par des collisions. En solution, on peut imaginer que cette dissipation est extrêmement rapide, le retour à l'état fondamental est quasiment instantané. On comprend donc qu'en solution, à température ambiante, les deux temps T_1 et T_g sont égaux. En phase gazeuse ou en solution, les expériences ont été réalisées à une température supérieure à 300 K. Cette température est suffisante pour peupler thermiquement les niveaux de basse énergie de la molécule (≈ 500 cm^{-1}). Ce n'est pas le cas en matrice cryogénique. Bien que la dissipation des modes de basse énergie après relaxation du mode l'élongation CO soit fortement probable, le processus est ralenti par le fait que ces modes ne sont pas peuplés thermiquement. La comparaison matrice/phase gazeuse n'est donc pas immédiate car la raison pour laquelle le processus de relaxation se fait en deux étapes n'est pas la même.

En matrice d'azote à 20 K, nous avons mesuré une valeur de $T_1=180$ ps. En matrice

de krypton, ce temps est égal à 80 ps à 35 K. Nous proposons l'explication qualitative suivante pour rendre compte de l'existence d'une telle différence. Ce processus faisant certainement intervenir un phonon acoustique du réseau, il est d'autant plus efficace que le nombre de phonons dans le réseau est important. Les spectres de phonons acoustiques (sans prendre en compte la libration des molécules d'azote) des réseaux d'azote et de gaz rares sont relativement identiques. Dans l'azote, les expériences ont été réalisées entre 6 et 20 K. Dans les gaz rares, nous avons travaillé entre 25 et 50 K. Il est donc possible que la différence de T_1 soit due à une différence de nombre de phonons dans le réseau. Dans le krypton, un plus grand nombre de phonons favoriserait le processus de relaxation.

En matrice, les temps T_1 sont de l'ordre de 100-200 ps. En phase gazeuse, ce temps a été mesuré à 1,28 ns. Cette différence d'ordre de grandeur peut être aisément comprise si on suppose que le mécanisme de relaxation de l'état excité en matrice est assisté par un phonon du réseau. Il est en revanche très surprenant que les temps T_1 en solution à température ambiante puissent atteindre des valeurs supérieures à 800 ps dans certains solvants (dans CCl_4 par exemple où les transferts intermoléculaires sont peu efficaces). Il est en effet possible que la condition résonnante de relaxation de l'état excité : "modes de basse énergie + mode du solvant/réseau" soit mieux remplie en matrice que dans CCl_4 . Il est également possible que l'interprétation en deux étapes, relaxation de l'état excité suivie de la repopulation de l'état fondamental (de la même manière pour chaque mode de vibration, quelle que soit la symétrie de la molécule), ne soit pas unique. Pour rendre compte de l'existence de deux temps dans les signaux $S(T)$, on pourrait également supposer que les dynamiques sont différentes selon la famille de molécules O_h ou D_{2h} . Dans cette hypothèse, les molécules de symétrie O_h relaxent selon un temps T_1 très long (> 1 ns) tandis que s'opère une sorte de thermalisation entre les trois modes de vibration des molécules de symétrie D_{2h} . Pendant le temps T , on peut supposer qu'il y a un échange rapide de populations entre ces modes. Un tel phénomène a déjà été observé pour des modes fortement couplés comme les modes symétriques et antisymétriques d'élongation CO du $Rh(CO)_2acac$ [114; 115]. Dans notre cas, les trois modes B_u sont certainement très faiblement couplés, d'où un certain scepticisme sur cette hypothèse. Ce phénomène peut s'apparenter à de la diffusion spectrale entre mêmes modes de vibration d'une molécule. Une approche simpliste de ce problème consisterait à considérer un modèle de diffusion spectrale partielle en introduisant le temps T_d , le temps caractéristique de transfert d'un mode i vers un mode j . On pourrait alors construire un modèle analogue à celui

développé dans le paragraphe 2.4. Les références [116; 115] proposent des modèles plus élaborés pour traiter ce type de problèmes.

4.6.3 Le déphasage vibrationnel

Les temps de déphasage mesurés T_2 comportent deux contributions : la relaxation de l'état excité et le déphasage pur (relation 1.1). Cette dernière grandeur est liée aux fluctuations rapides de la surface de potentiel électronique induites par l'environnement. Nous avons remarqué que la dépendance en température du temps de relaxation des populations n'était pas significative sur les gammes de températures étudiées. En revanche, une vision comparée de l'ensemble de nos résultats met en évidence le fait que l'évolution en température du déphasage pur est spécifique aux matrices moléculaires.

4.6.3.1 Couplage avec des modes du réseau

L'expression 4.4 rend compte de la contribution dépendante de la température à la largeur homogène. Elle part de l'hypothèse que γ_{homo} est proportionnelle au nombre de phonons d'énergie E_{ph} dans le réseau. Les phonons induisent un déphasage vibrationnel par collisions élastiques (sans pertes d'énergie). Pour expliquer l'évolution en température de la largeur homogène de $W(CO)_6$ en matrice de méthane et d'azote, nous avons invoqué (comme phonon) un mode respectivement de rotation (à $21,3\text{ cm}^{-1}$) et de libration (à 32 cm^{-1}) des molécules du réseau. N'importe quel cristal présente des modes collectifs translationnels, les phonons dits acoustiques (ou translationnels) dont le spectre s'étend jusqu'à 100 cm^{-1} environ. Ils sont donc susceptibles d'influer sur la largeur homogène d'une transition vibrationnelle en apportant une contribution dépendante de la température. Or, nous n'avons pas observé d'influence de ce paramètre sur la largeur homogène de la vibration de $W(CO)_6$ en matrice d'argon ou de krypton. La vibration semble donc insensible aux mouvements translationnels du réseau, certainement du fait de la grosse taille (et masse) de l'impureté. La largeur homogène n'est sensible qu'aux modes du réseau spécifiques aux matrices moléculaires (comme la libration ou la rotation)⁷.

Le cas de la matrice de CD_4 est un peu particulier. Nous avons vu que le déphasage était

7. Les modes de translation interviennent néanmoins dans la relaxation des populations de l'état excité. Nous avons vu qu'elle correspondait au transfert vers une combinaison de modes de basse énergie de $W(CO)_6$ plus un phonon (translationnel) du réseau

limité par la relaxation des populations. Il existe certainement un temps de déphasage pur, dépendant de la température (à cause des fluctuations causées par un mode de rotation des molécules de CD₄) mais trop long pour être observé. Ceci explique la raison pour laquelle aucun effet de température n'a été observé en matrice de CD₄.

En matrice de CF₄, nous n'avons pas fait assez d'expériences pour affirmer que la largeur homogène comprenait une contribution dépendante de la température. Le temps de déphasage est toutefois beaucoup plus court que le temps de relaxation des populations. Le temps de déphasage pur est donc "fini" ce qui nous laisse supposer que les modes du réseau sont impliqués dans le processus de déphasage. Leur énergie est peut être trop importante pour qu'une dépendance en température soit observable.

4.6.3.2 Discussion sur le mécanisme du déphasage

De manière générale, le déphasage est lui beaucoup plus court en solution qu'en matrice cryogénique. Nous avons vu qu'en matrice, les interactions statiques étaient dominantes induisant un élargissement spectral de nature inhomogène. En solution à température ambiante, l'environnement est en permanence en train de se réorganiser, de s'agiter et de tourner. Il y a donc peu de possibilités pour qu'il y ait des interactions statiques entre la molécule et son environnement. L'environnement est fortement amorphe autour de l'impureté. Si les interactions entre l'impureté et l'environnement sont rapidement fluctuantes, elles sont statistiquement moyennées induisant ainsi un élargissement spectral de nature homogène. Ce phénomène s'appelle le *motional narrowing* (affinement par mouvement). Remarquons que les largeurs spectrales sont souvent plus larges en solution qu'en matrice, il peut donc paraître paradoxal de parler d'affinement. Cette expression signifie seulement que les fluctuations causées par l'environnement sont tellement rapides qu'elles induisent un élargissement de type homogène. Dans le modèle de Kubo (cf section 2.1), ce *motional narrowing* correspond à un temps de corrélation τ_c très court devant l'inverse de $\Delta\omega$, l'ensemble des fréquences accessibles par la molécule. Ainsi, dans la limite homogène, $\tau_c \ll \Delta\omega^{-1}$, la fonction $g(t)$ telle que la polarisation non-linéaire s'écrive $P^{(3)} \propto e^{-g(t)}$ s'écrit $g(t) = t/T_2 = t\Delta\omega^2\tau_c$. La largeur spectrale correspondante est ainsi égale à $\gamma_{\text{homo}} = 1/\pi T_2 = \Delta\omega^2\tau_c/\pi \ll \Delta\omega$. La largeur spectrale mesurée par un spectre d'absorption est ainsi beaucoup plus fine que $\Delta\omega$, d'où le *narrowing*.

Pourrait-on effectuer un parallèle entre ce comportement en solution et en matrice de

méthane à haute température ? Le comportement en température de la matrice de méthane donne une approche bien pédagogique du *motional narrowing*. A basse température, l'élargissement est fortement inhomogène ($\Delta\omega \approx 3 \text{ cm}^{-1}$). Rappelons que dans le modèle de Kubo, la limite inhomogène correspondant à un temps de corrélation très grand devant $(\Delta\omega)^{-1}$, la fonction $g(t)$ est égale à $g(t) = \Delta\omega^2 t^2 / 2$. En augmentant la température, le mouvement de rotation des molécules de méthane est de plus en plus important moyennant ainsi les interactions entre W(CO)₆ et les molécules de CH₄ qui étaient statiques à basse température. Cet affinement s'accompagne d'une évolution d'un élargissement spectral inhomogène vers un élargissement homogène. A 20 K, à la transition de phase II-I du méthane solide, cet affinement se manifeste par un changement de symétrie locale de la molécule, diminuant ainsi les effets de sites. A 30 K, nous avons mesuré $T_2=25 \text{ ps}$, ce qui correspond à $\gamma_{\text{homo}}=0,45 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est plus faible que $\Delta\omega=3 \text{ cm}^{-1}$. On en déduit un temps de corrélation à 30 K égal à 5 ps (avec $T_2=25 \text{ ps}$ et $\Delta\omega=3 \text{ cm}^{-1}$) et $(\Delta\omega)^{-1}=12 \text{ ps}$. Le *motional narrowing* s'observe donc par un affinement des bandes d'absorption et par une contribution moins importante des effets de sites.

Dans toutes les matrices étudiées, nous avons identifié plusieurs familles de molécules. Nous avons montré dans la section 4.2.5 que dans le cas de W(CO)₆ en matrice d'azote, le couplage avec le réseau était principalement dynamique pour les molécules de symétrie O_h et principalement statique pour les molécules de symétrie abaissée (D_{2h}). Ces dernières sont beaucoup moins sensibles que les molécules O_h aux fluctuations rapides causées par le mode de libration à 32 cm^{-1} du réseau d'azote. D'où provient cette différence ? Dans quelle mesure la structure locale du réseau influe-t-elle sur le déphasage vibrationnel ? Commençons par nous interroger sur les processus de déphasage de petites molécules piégées en matrice cryogénique. Des expériences d'échos de photons ont montré que le temps de déphasage du monoxyde de carbone piégé en matrice d'azote était de l'ordre de la centaine de nanoseconde [49]. En matrice d'argon, ce temps est considérablement raccourci à 3 ou 4 ps [50]. Cette différence peut être expliquée par le fait que la molécule de CO a exactement la même taille que les molécules d'azote et occupe de manière quasi parfaite un site substitutionnel du réseau. De plus, les molécules d'azote possèdent un moment quadripolaire qui interagit avec les impuretés piégées. La matrice d'argon est plus "molle" ; la molécule de CO est ainsi plus "libre". Le déphasage en matrice d'argon s'explique par l'interaction de la vibration CO avec le mode (local) de libration de CO à 11 cm^{-1} [117]. Des effets de température sur l'élargissement homogène

ont été observés [89] et interprétés par l'activation du mode de libration de CO et l'intervention du mode de libration de N_2 en matrice d'azote. De tels effets de couplage avec un mode du réseau d'azote ont également été observés sur DCI/ N_2 [92]. Il est difficile d'établir une comparaison directe entre les mécanismes de déphasage de ces petites molécules et de $W(CO)_6$ mais ces travaux montrent que si ces molécules sont sensibles aux modes de libration du réseau d'azote, c'est parce que le réseau est peu déformé par l'impureté. En faisant l'hypothèse que les molécules de $W(CO)_6$ de symétrie O_h sont dans des sites bien arrangés correspondant à la substitution de 13 constituants du réseau, l'environnement "vu" par ces molécules est très similaire à un réseau en absence d'impureté ; l'impureté est piégée dans des sites peu perturbés, peu déformés par sa présence. On comprend donc la grande sensibilité du déphasage des molécules de symétrie O_h au mode de libration du réseau d'azote. En revanche, l'environnement des molécules de symétrie abaissée est plus amorphe ; le réseau d'azote est plus perturbé bien qu'on ne puisse pas connaître la structure de tels sites. Les modes du réseau sont certainement différents dans ces sites. Peut être sont-ils moins intenses ou peut être sont-ils à des énergies plus élevées, ce qui expliquerait l'absence d'effets de température observés entre 6 et 20 K sur les modes de vibration B_u . Rappelons que bien que l'on ait pas observé d'effets de température sur l'élargissement des modes B_u , leur position est sensible à la température et suit une loi d'activation (expression 4.1) suivant un mode à $\approx 30 \text{ cm}^{-1}$ avec la même intensité que le mode T_{1u} . Nous n'avons à ce jour pas d'explication claire à ce paradoxe. Les coefficients C et B_{ph} intervenant dans les équations 4.1 et 4.4 sont certes différents mais il est étrange que les positions spectrales de tous les modes soient sensibles à la température alors que seul l'élargissement du mode T_{1u} présente une dépendance notable en température.

4.6.4 La diffusion spectrale

Dans ce paragraphe, nous nous demandons pourquoi nous avons pu observer de la diffusion spectrale en matrice d'azote mais pas en matrice d'argon, alors que les conditions expérimentales (concentration notamment) étaient identiques. Pour cela, il faut examiner en détail le temps caractéristique de transferts vibrationnels donné par l'expression 4.5. Le T^{vv} mesuré en matrice d'azote est de l'ordre de 135 ps. Pour que le phénomène de diffusion spectrale soit visible, il faut dans nos conditions expérimentales que ce temps soit inférieur à $\approx 1 \text{ ns}$. A concentrations égales, les paramètres qui peuvent influencer sur ce temps

sont : la largeur inhomogène, le rapport ξ entre les largeurs homogène et inhomogène et le moment dipolaire de transition. Examinons un par un ces différents paramètres :

- La largeur inhomogène des bandes d'absorption de $W(CO)_6$ est plus importante dans l'argon que dans l'azote. A 20 K, γ_{inhomo} est égal à 2 cm^{-1} dans l'argon et $0,7\text{ cm}^{-1}$ dans l'azote. Il y a un facteur 3 entre les deux matrices.
- Le rapport ξ est par conséquent plus faible pour l'argon que pour l'azote. Il s'ensuit que la fonction $f(\xi)$ est plus importante dans l'argon. A 20 K, ξ est égale à 1 pour l'azote et 0,02 pour l'argon. D'après [52], $f(\xi)$ est donc égale à 0,001 pour l'azote et 0,003 pour l'argon. Il y a également un facteur 3 entre les deux matrices.
- Enfin, il y peut être une influence du moment dipolaire de transition. Dans le cas de DCI/N_2 , Broquier et al. [92; 52] ont suggéré qu'il pouvait être augmenté en matrice d'azote. Nous avons comparé l'absorbance (totale, intégrée) de deux spectres de $W(CO)_6$ en matrices d'argon et d'azote, pour des échantillons préparés dans les mêmes conditions expérimentales (même concentration et même épaisseur) : l'absorbance du spectre dans l'argon est légèrement inférieure à celle dans l'azote (d'un facteur $0,63 \pm 0,1$). Si cette différence est due à une différence de moment dipolaire de transition de $W(CO)_6$, on obtient : $\mu_{W(CO)_6/Ar} = 0,8 \mu_{W(CO)_6/N_2}$. Le temps T^{vv} étant proportionnel à l'inverse de la puissance 4 du moment dipolaire, il y aurait donc un facteur 2,5 entre les deux matrices..

Finalement, on obtiendrait $T^{vv}_{W(CO)_6/Ar} \approx 20 T^{vv}_{W(CO)_6/N_2} \approx 2,7\text{ ns}$, expliquant l'absence de diffusion spectrale par transferts vibrationnels observée en matrice d'argon.

4.6.5 Synthèse : $W(CO)_6$ en matrice cryogénique

L'étude de la dynamique vibrationnelle de $W(CO)_6$ dans différentes matrices cryogéniques montre que cette molécule est une bonne sonde de l'environnement local, tant pour les interactions statiques que dynamiques. La triple dégénérescence du mode T_{1u} permet de sonder une anisotropie de l'environnement local et donc de caractériser la déformation locale du réseau induite par la présence d'une impureté. Dans toutes les matrices étudiées, nous avons mis en évidence l'existence de plusieurs familles de sites de symétrie différente. Cette molécule est également très sensible aux interactions dynamiques causées par les modes du réseau. Nous avons ainsi mis en évidence une forte influence des phonons spécifiques aux matrices moléculaires sur le déphasage vibrationnel. Le tableau

4.6. DISCUSSION : W(CO)₆ EN MATRICE CRYOGÉNIQUE

Matrice	$\nu_{T_{1u}}$ (cm ⁻¹)	T ₂ (ps)	T ₁ (ps)	Elargissement	Déphasage
Ar	1986	100 (∀ T)	80	Inhomo	Relaxation des populations
Kr	1981	100 (∀ T)	80	Inhomo	Relaxation des populations
N ₂	1984	15-120 (T=20-6 K)	180	Inhomo	Libration N ₂
CH ₄	1981	25-130 (T=30-6 K)	100	Inhomo-homo	Rotation CH ₄
CD ₄	1981	10 (∀ T)	5	Inhomo	Transfert mode 2ν ₄ (CD ₄)
CF ₄	1989	30 (35 K)	120	Inhomo	

TABLE 4.7 – Tableau récapitulatif des résultats sur W(CO)₆ en matrice cryogénique. Nous avons indiqué la fréquence du mode de vibration T_{1u} , les temps de déphasage, les temps de relaxation des populations, la nature de l'élargissement spectral et la cause principale du déphasage.

4.7 synthétise l'ensemble des résultats obtenus sur la dynamique vibrationnelle du mode d'élongation CO de W(CO)₆ en matrice cryogénique.

Un article établissant une comparaison entre les résultats obtenus en matrice d'azote et de krypton a été acceptée [118] (publication prévue juillet 2013). Un autre article en préparation présentera les résultats obtenus en matrice de méthane.

4.6. DISCUSSION : W(CO)_6 EN MATRICE CRYOGÉNIQUE

Chapitre 5

Dynamique vibrationnelle du fer-pentacarbonyle

Comme mentionné dans le chapitre 1, nous avons réalisé une étude de la dynamique vibrationnelle de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en matrice cryogénique afin de caractériser l'évolution du système à l'état vibrationnellement excité. Dans un premier temps, nous présentons les résultats que nous avons obtenus sur la dynamique de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en solution. Puis, nous l'avons étudié en matrice d'azote et d'argon. Les résultats obtenus seront alors mis en parallèle avec ceux obtenus par Cahoon et al. [32] en solution.

5.1 Dynamique de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en solution

5.1.1 Spectroscopie d'absorption

La spectroscopie infrarouge de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dans la région des élongations CO en phase gazeuse ou en solution a fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux [119; 120; 121; 122; 123]. En phase gazeuse, la molécule adopte une symétrie de type pyramide trigonale obéissant aux règles de sélection du groupe ponctuel de symétrie D_{3h} . Dans la région des élongations CO, seuls deux modes sont actifs en infrarouge : le mode ν_6 , de symétrie A_2'' dont la fréquence en phase gazeuse est de 2034 cm^{-1} et le mode ν_{10} , de symétrie E' dont la fréquence en phase gazeuse est de 2013 cm^{-1} [119]. Ce dernier mode est doublement dégénéré. Dans la plupart des solvants, tels CCl_4 , la molécule

conserve sa symétrie D_{3h}^1 . La figure 5.1 présente un spectre d'absorption infrarouge dans la région des carbonyles (obtenu au laboratoire) de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en solution de CCl_4 à 300 K (concentration $\approx 1.10^{-6} \text{ mol.mL}^{-1}$). Les fréquences d'absorption des modes E' et A_2'' sont respectivement de 1998 et 2022 cm^{-1} , en accord avec les travaux de Catialotti et al. [122]. Nous avons déterminé les aires de ces deux bandes en ajustant ce spectre par deux Lorentziennes. On détermine une aire de 18,8 cm^{-1} pour le mode E' et 9,5 cm^{-1} pour le mode A_2'' . Ce facteur 2 entre les intensités des deux bandes est cohérent avec la double dégénérescence du mode E' . Leurs largeurs spectrales sont en revanche très proches (respectivement 11 et 8,5 cm^{-1}).

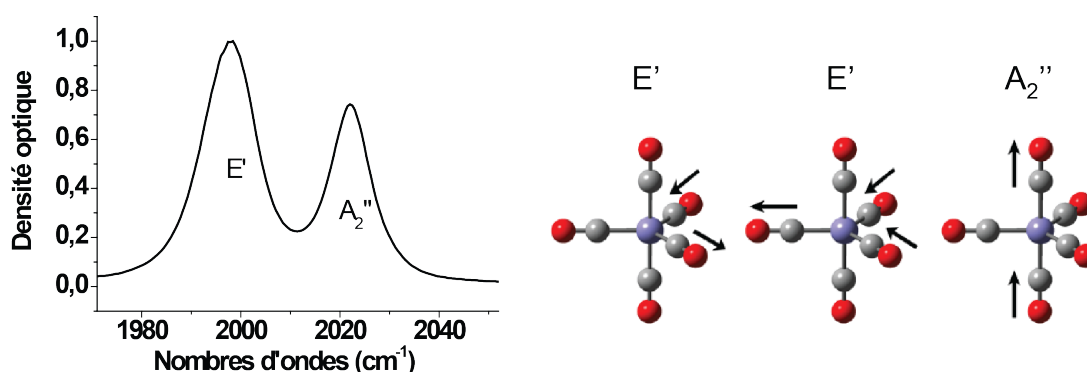


FIGURE 5.1 – **Spectre d'absorption infrarouge de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en solution de CCl_4 à 300 K et représentation schématique des modes normaux de vibration.** - En solution, il y a deux modes actifs dans la région des élongations des carbonyles. Le mode E' est doublement dégénéré. Dans la représentation des modes normaux, une flèche orientée vers l'atome central correspond à une contraction du groupe CO. Une flèche orientée vers l'extérieur correspond à une élongation du CO.

Tout comme pour $\text{W}(\text{CO})_6$, les fréquences d'absorption en phase liquide sont décalées vers les basses énergies par rapport à la phase gazeuse.

5.1.2 Spectroscopie non-linéaire

Avant d'isoler la molécule en matrice cryogénique, nous avons testé la sensibilité de notre dispositif d'écho de photons sur un échantillon de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en solution de CCl_4 à 300 K. Notons qu'aucune expérience de spectroscopie non-linéaire de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dans ce solvant n'avait été faite auparavant. Les résultats sont assez similaires à ceux obtenus pour

1. Il a été montré que la molécule pouvait adopter une symétrie C_{2v} ou C_{4v} dans des solvants aromatiques tels le benzène

$\text{W}(\text{CO})_6$ (cf. section 4.1). Le temps de relaxation des populations est long, nous l'avons estimé supérieur à 100 ps. Un signal d'écho de photons stimulé enregistré avec un temps T fixé à 2 ps est représenté sur la figure 5.2. Un ajustement par l'expression 2.25 qui ne prend en compte que l'excitation d'un unique système à deux niveaux donne un temps de déphasage de l'ordre de 1 ps. Cela équivaut à une largeur homogène de 10 cm^{-1} , valeur très proche des largeurs spectrales mesurées : l'élargissement est donc de nature homogène, tout comme pour $\text{W}(\text{CO})_6$. A cause de la présence de deux modes de vibration espacés de 24 cm^{-1} , on devrait normalement observer des battements quantiques à cette fréquence. La période correspondant étant égale à 1,3 ps, une seule oscillation devrait être visible ; il est donc difficile de l'observer.

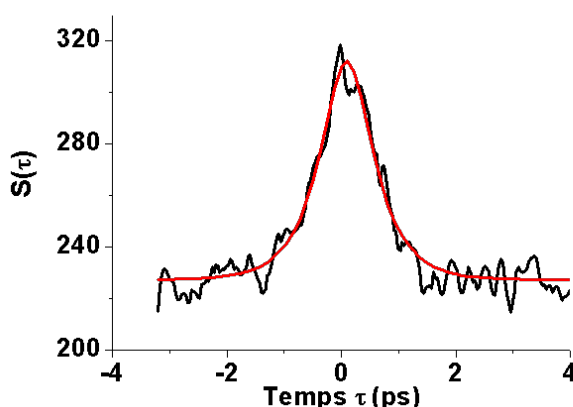


FIGURE 5.2 – **Echo de photons stimulé de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en solution de CCl_4 à 300 K.** - $T=2$ ps. Un ajustement par l'expression 2.25 qui ne prend en compte qu'un seul système à deux niveaux donne un temps de déphasage de l'ordre de 1 ps.

5.2 Dynamique vibrationnelle de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en matrice d'azote

5.2.1 Spectroscopie d'absorption

Il existe très peu de travaux concernant l'isolation de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en matrice cryogénique. A notre connaissance, aucune étude de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en matrice d'azote dans la région des elongations CO ($\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$) n'avait été faite jusqu'à présent. Swanson et al. [47] puis Poliakov et al. [46] ont isolé la molécule dans des matrices d'argon afin d'étudier les effets de photolyse UV. Ils proposent une interprétation de la structure spectrale en termes

d'existence de plusieurs familles de sites de symétries différentes. Bien que leur argumentation ne soit pas très claire, nous évoquerons cette interprétation lors de la discussion des résultats.

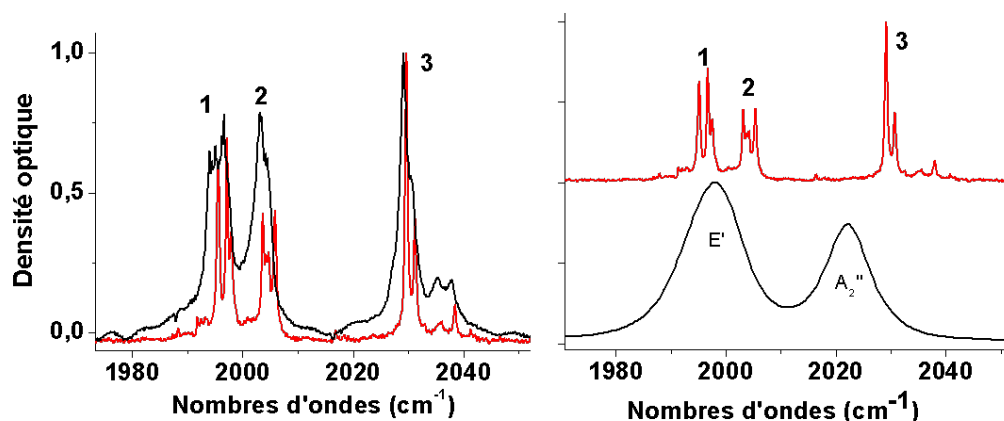


FIGURE 5.3 – **Spectres d'absorption de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en matrice d'azote à 20 K.** - A droite, comparaison avec le spectre en solution de CCl_4 . Une levée de dégénérescence du mode de symétrie E' donne lieu à trois bandes vibrationnelles ; chaque bande est structurée à cause d'effets de sites. A gauche, comparaison entre deux spectres de concentration différente. En noir (type 1), le rapport invité/hôte est de $1,2 \cdot 10^{-4}$. En rouge (type 2), il est de $1,5 \cdot 10^{-5}$.

La figure 5.3 présente un spectre d'absorption infrarouge de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en matrice d'azote à 20 K. Nous remarquons, en comparaison avec le spectre en solution, la levée de dégénérescence du mode E' . Ainsi, le spectre est composé de trois ensembles de bandes vibrationnelles que nous nommerons dans l'ordre d'énergies croissantes ensembles 1, 2 et 3. Cette levée de dégénérescence provient d'un abaissement de symétrie de la molécule dû à l'environnement matriciel anisotrope. La symétrie D_{3h} peut alors devenir C_{2v} ou C_s . En symétrie C_{2v} , il y a normalement 4 bandes actives en infrarouge pour les modes d'élongation CO. Des calculs [123] montrent que lors de cet abaissement de symétrie, la bande ν_2 inactive en D_{3h} devient active en symétrie C_{2v} . Cette bande est censée se situer à une énergie environ 100 cm^{-1} supérieure aux autres modes de vibration avec une intensité au moins 20 fois plus faible. Nous ne l'avons pas observée certainement à cause de sa trop faible intensité.

Lorsque l'on augmente la concentration, le spectre est légèrement modifié (figure 5.3 à gauche en noir). Les deux spectres représentés sur une échelle normalisée correspondent

à des échantillons de concentration respective $1,2 \cdot 10^{-4}$ et $1,5 \cdot 10^{-5}$ (rapport invité/hôte). Dans la suite, nous dénommerons les échantillons correspondant à ces spectres respectivement type 1 (concentration élevée) et type 2 (faible concentration). L'augmentation de concentration se traduit par un élargissement des bandes vibrationnelles. Un élargissement des bandes vibrationnelles dépendant de la concentration peut s'expliquer par des interactions électrostatiques (dipôle-dipôle, etc.) [40]. Dans cette théorie, l'élargissement inhomogène comprend deux contributions : une contribution statique qui résulte de l'interaction des moments dipolaires permanents et une contribution dynamique due aux moments dipolaires de transition. La molécule de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ayant un moment dipolaire de transition très élevé ($\mu=0,44$ D pour le mode A_2''), la contribution dynamique est la plus importante. Pour les deux types d'échantillon, chaque ensemble de bandes est constitué de bandes fines ($\approx 0,5 \text{ cm}^{-1}$) reposant sur un fond large ($\approx 5\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$) non structuré. Ce fond large pourrait être attribué à la formation d'agrégats. A haute concentration, les bandes "fines" sont plus larges. Remarquons que nous n'avons pas observé d'effets notables de recuit.

5.2.2 Mesure du temps de relaxation

Le signal $S(T)$ donnant accès à la mesure du temps de relaxation de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en matrice d'azote à 20 K est représenté sur la figure 5.4. Tout comme pour $\text{W}(\text{CO})_6$, on distingue deux composantes. On pourrait supposer, vu que l'on excite tous les modes simultanément, que les temps de relaxation sont différents selon le mode de vibration et que donc, la réponse globale admet plusieurs échelles de temps caractéristiques. Or, dans ses travaux sur la dynamique vibrationnelle de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en solution, Cahoon et al. [32] ont montré par des excitations sélectives que les temps de relaxation étaient les mêmes pour les deux modes actifs en infrarouge. Nous considérerons, comme pour $\text{W}(\text{CO})_6$, que le temps T_1 de relaxation de l'état excité est en effet identique pour tous les modes de vibration mais qu'il est beaucoup plus court que le temps T_g de repopulation de l'état fondamental. La détermination précise du temps T_1 doit passer par une modélisation complète du système mais nous pouvons dans un premier temps effectuer une estimation des temps T_1 et T_g en utilisant l'expression 4.3. On déduit de l'ajustement un temps $T_1=30\pm 20$ ps et un temps T_g "infini" (1 ns). Nous reviendrons sur une détermination plus précise de T_1 après avoir analysé les signaux d'échos de photons stimulés.

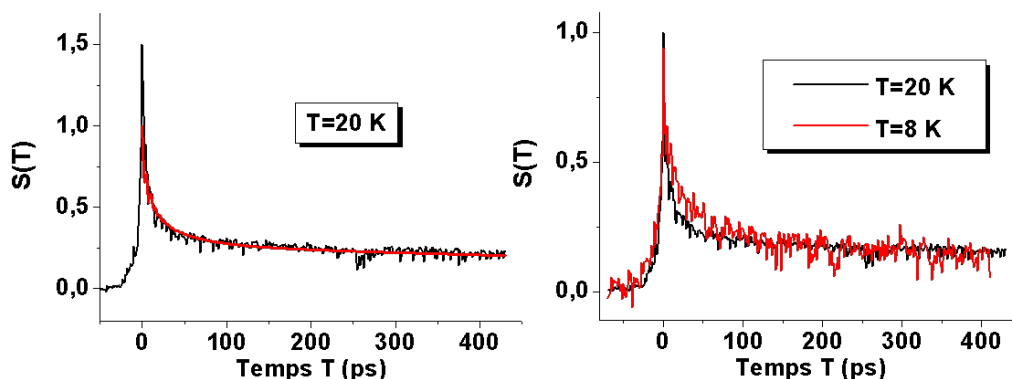


FIGURE 5.4 – Mesure du temps de relaxation des populations de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en matrice d'azote à 20 K et à 8 K sur un échantillon de type 2. - La mesure du temps de relaxation des populations fait apparaître deux composantes. Elles sont attribuées au temps de relaxation de l'état excité $T_1=30\pm 20$ ps (à 20 K) et au temps de repopulation de l'état fondamental $T_g>1$ ns. A droite, visualisation de la dépendance en température de la composante courte du signal.

On a donc bien la preuve de l'existence d'une dynamique en deux étapes de la relaxation des populations de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ attribué à une rapide relaxation de l'état excité et une très lente repopulation de l'état fondamental. Les signaux $S(T)$ pour les échantillons de type 1 sont identiques à ceux de type 2. La relaxation semble donc être indépendante de la concentration en espèces piégées. En outre, nous avons noté une légère dépendance en température du temps de relaxation. A 8 K, la composante courte du signal a été évaluée à ≈ 60 ps (voir la figure 5.4 à droite).

5.2.3 Analyse des signaux d'échos de photons

Si les signaux $S(T)$ sont identiques pour les deux types d'échantillons, il n'en est pas de même pour les signaux $S(\tau)$ d'échos de photons stimulés. Nous présentons donc séparément les résultats obtenus dans les deux types d'échantillons.

5.2.3.1 Echantillons à basse concentration

Pour les échantillons de type 2, les bandes d'absorption sont fines et bien résolues ; leurs largeurs spectrales sont inférieures à l'écart spectral entre deux bandes successives (voir la figure 5.5). Les trois ensembles de bandes sont structurés traduisant la présence

5.2. DYNAMIQUE VIBRATIONNELLE DE $\text{Fe}(\text{CO})_5$ EN MATRICE D'AZOTE

Bande	ν (cm^{-1}) 20 K	ν (cm^{-1}) 8 K	Aire (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	Déplacement
A ₁	1995,1	1995,1	0,30	0,52	I
B ₁ /D ₁	1996,7	1997,14	0,26	0,42	Bs
L ₁	1997	1997	0,69	10,9	
C ₁	1997,5	1997,5	0,151	0,56	I
B ₂	2003,2	2003,2	0,20	0,53	I
D ₂	2003,7	2004	0,05	0,40	Bs
C ₂	2004,2	2004,6	0,13	0,60	Bs
A ₂	2005,4	2005,7	0,26	0,61	Bs
A ₃ /C ₃	2029,1	2028,7	0,52	0,52	Rs
B ₃	2030,7	2030,5	0,20	0,54	Rs
L ₃	2034	2034	0,43	10,9	
D ₃	2038	2038,2	0,05	0,49	Bs

TABLE 5.1 – Fréquences, intensités et largeurs des bandes d'absorption de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{N}_2$ à 20 K et 8 K pour un échantillon de type 2.

de plusieurs sites cristallographiques dans le système. Nous avons réalisé un ajustement par une série de Lorentziennes (figure 5.5 en haut) dont les positions, aires et largeurs sont indiquées dans le tableau 5.1. Notre ajustement révèle la présence de deux bandes larges que nous avons associées au site *L* (pour *large*). Pour l'attribution des autres sites, nous avons mis en parallèle deux types d'informations : la comparaison des intensités des bandes et l'analyse de la réponse non-linéaire.

Chaque famille de site est censée présenter trois bandes de vibration d'égale intensité de par la levée de dégénérescence du mode E' . Nous avons donc regroupé les bandes ayant des aires similaires.

D'autre part, nous avons enregistré des échos de photons stimulés. Par la présence de plusieurs bandes, on observe des oscillations dans la réponse temporelle. Ces oscillations peuvent être de deux natures. Elles peuvent provenir de battements quantiques entre modes de vibration d'une même famille de molécules ou être causées par des interférences de polarisations entre des modes appartenant à des familles de sites différents. Les battements quantiques induisent des oscillations beaucoup plus importantes que les interférences de polarisations (voir la simulation de la figure 2.13). Nous faisons donc l'hypothèse que les pics observés dans la transformée de Fourier du signal d'écho de photons correspondent à des battements quantiques entre modes appartenant à la même famille de molécules (voir la figure 5.5 en bas). En combinant les informations tirées du

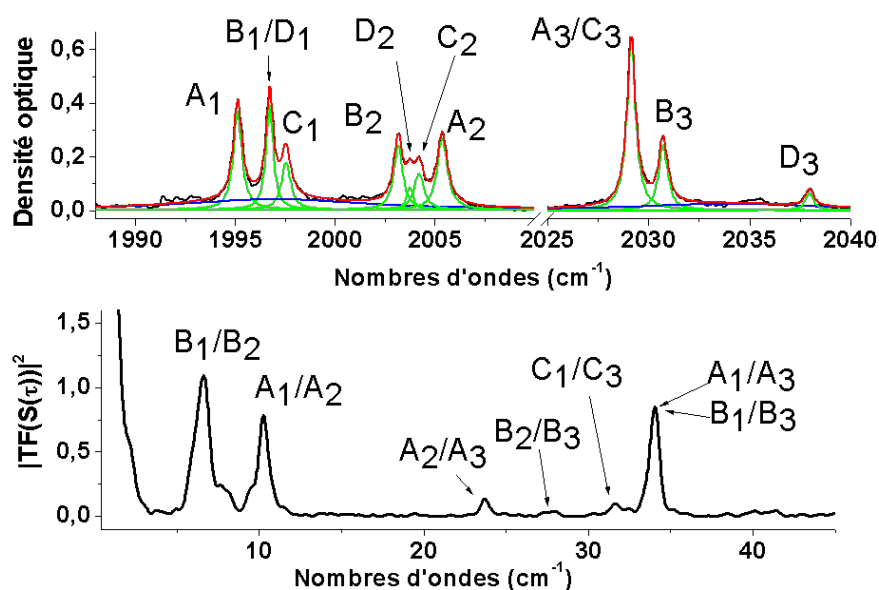


FIGURE 5.5 – **Spectre d'absorption et module au carré de la transformée de Fourier du signal d'écho de photons de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{N}_2$ à 20 K.** - Le spectre expérimental (en noir) a été ajusté par une série de Lorentziennes (en vert, la somme des Lorentziennes est en rouge). Le signal d'écho de photons a été enregistré à 20 K pour un temps $T=160$ ps sur un échantillon de type 2.

spectre d'absorption et du signal d'écho de photons, nous proposons l'attribution suivante. L'échantillon est constitué de 5 familles de sites : un site L présentant deux larges bandes ($\approx 10 \text{ cm}^{-1}$, mais cette valeur est surement surestimée) et 4 sites A, B, C et D présentant chacun 3 bandes fines ($\approx 0,5 \text{ cm}^{-1}$). L'attribution est reportée sur le tableau 5.1. Certaines bandes sont communes à deux familles de sites. Nous avons de plus réalisé une étude en température du spectre d'absorption entre 6 et 30 K. Cela nous a permis d'identifier trois types de comportements pour les bandes fines. Les bandes notées Rs (pour *red-shifted*) sont celles dont la position se décale vers les basses énergies lorsque l'on diminue la température. Les bandes Bs (pour *blue-shifted*) sont celles dont la position se décale vers les hautes énergies. La position des bandes notées I est indépendante de la température (voir le tableau 5.1). Nous remarquons que les sites A, B et C présentent chacun une bande de type Rs, une Bs et une I. Pour le site D, la bande D_3 n'est pas Rs mais Bs. Ce comportement différent s'explique peut être par le fait que cette bande est à plus haute énergie que les autres mais il n'est pas impossible que nous nous soyons trompés sur l'attribution des bandes associées au site D qui sont moins nettes que les autres.

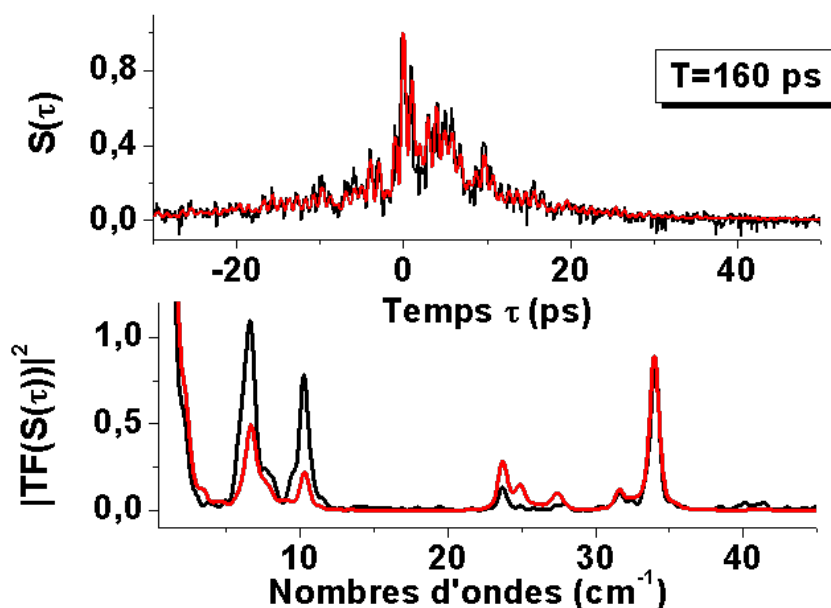


FIGURE 5.6 – Signal d'écho de photons stimulé de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{N}_2$ à 20 K. Le temps T est égal à 160 ps. - Le signal expérimental (en noir) est modélisé (en rouge) en considérant l'expression 5.1 Les paramètres du modèle sont : $T_2=26 \text{ ps}$, $T_1=50 \text{ ps}$, $T_g=1000 \text{ ps}$, $c_{ij}=0$. Voir le tableau 5.1 pour les positions et les largeurs spectrales. Voir le texte pour les décalages anharmoniques.

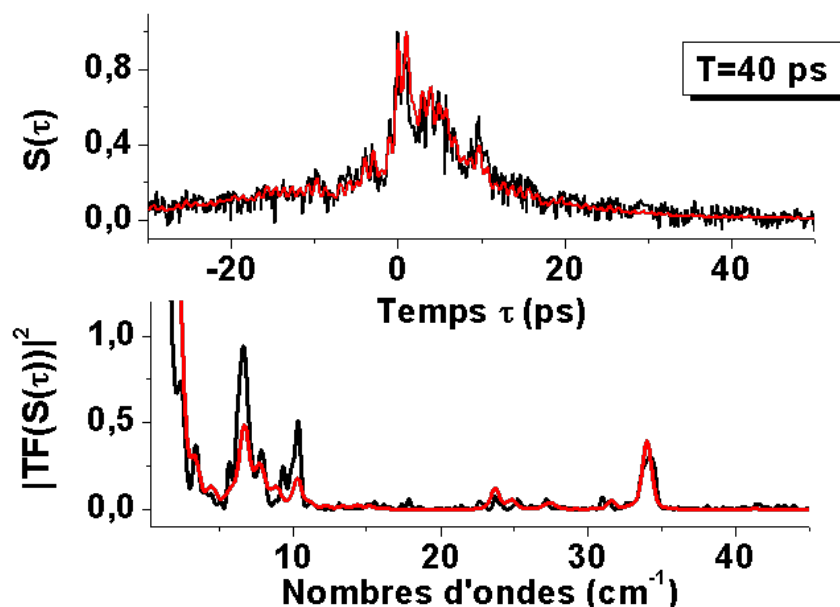


FIGURE 5.7 – Signal d'écho de photons stimulés de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{N}_2$ à 20 K. Le temps T est égal à 40 ps. - Les paramètres pour la simulation sont identiques à ceux de la figure 5.6.

Les informations qu'apporte l'analyse des signaux d'échos de photons ne se limitent pas à l'attribution des bandes vibrationnelles. Les signaux enregistrés sont presque symétriques autour de $\tau=0$ comme le montrent les figures 5.6 et 5.7 ; l'élargissement spectral a donc une composante homogène dominante. Il nous est rapidement apparu que la forme des signaux (intensité des oscillations temporelles) et l'intensité des pics de battements observés sur le module au carré de leur transformée de Fourier évoluaient lorsque l'on faisait varier le temps d'attente T . La figure 5.8 présente deux signaux enregistrés pour $T=40$ ps et $T=160$ ps. Pour rappel, ce temps T entre les impulsions 2 et 3 correspond à l'évolution des populations.

Nous avons modélisé les signaux d'échos de photons par un modèle donnant la polarisation non-linéaire d'ordre 3 dans le cas d'interférences de polarisations entre les différentes familles de sites. La polarisation associée à chaque famille de sites présente des battements quantiques à cause de la présence de trois modes de vibration (E' dédoublé et A_2'') ; elle s'exprime selon l'expression 2.39 pour $n=3$ établie au paragraphe 2.3.3.

$$P^{(3)}(t, \tau, T) \propto \sum_i N_i P_i^{(3)}(t, \tau, T) \quad \text{où } i = \text{A, B, C, D, L} \quad (5.1)$$

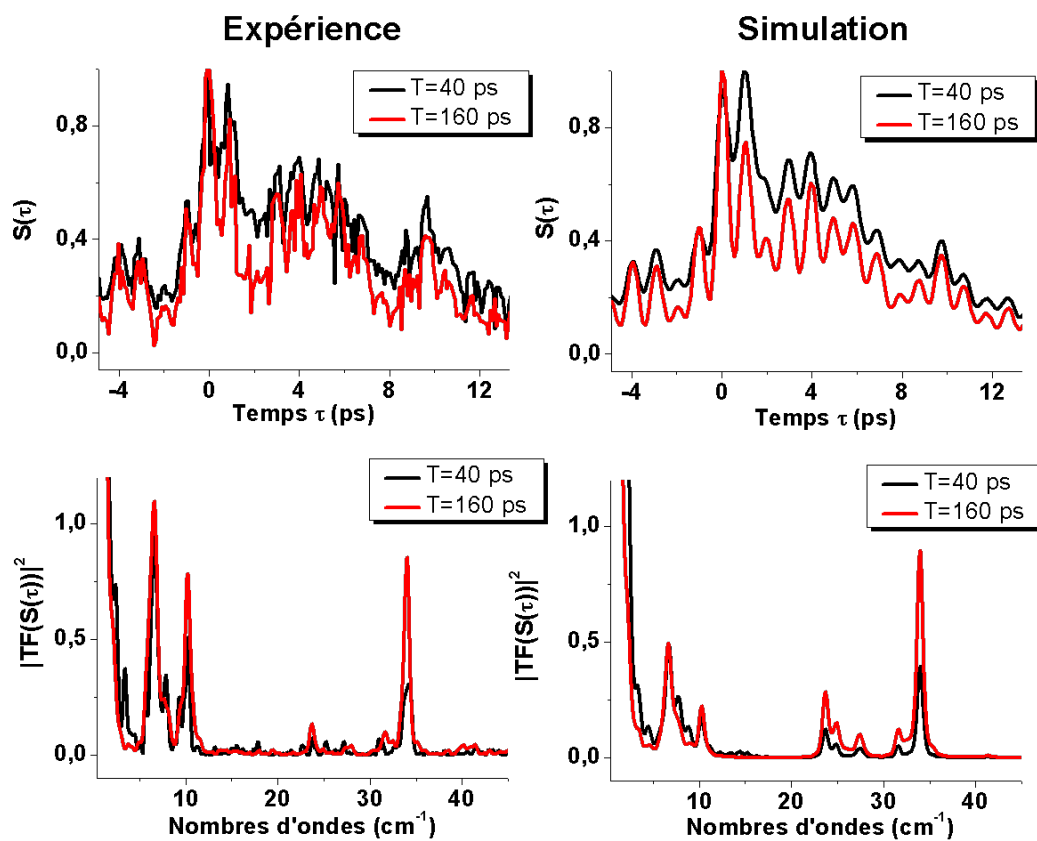


FIGURE 5.8 – Comparaison entre modèle et expérience des signaux d'échos de photons stimulés de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{N}_2$ à 20 K pour deux valeurs du temps T . - A gauche, les signaux expérimentaux. A droite, les modèles. Les paramètres pour les simulations sont identiques à ceux de la figure 5.6.

Rappelons que le signal d'écho correspond à une mesure quadratique de cette polarisation :

$$S(\tau, T) \propto \int_0^\infty dt |P^{(3)}(t, \tau, T)|^2 \quad (5.2)$$

Les *nombre*s N_i de molécules dans chaque site sont proportionnels aux aires des bandes vibrationnelles. D'après le tableau 5.1, les aires des bandes appartenant aux mêmes sites ne sont pas parfaitement égales mais nous avons essayé de trouver un compromis. Nous avons imposé : $N_i=0,25, 0,2, 0,13, 0,05, 0,35$ (respectivement pour A, B, C, D, L). Après avoir fixé les paramètres déterminés à partir du spectre d'absorption (positions et largeurs des bandes), nous avons optimisé les temps de déphasage, de relaxation des populations et de repopulation de l'état fondamental des différentes transitions. Par simplification, nous avons considéré que ces temps étaient les mêmes pour toutes les transitions. Ce n'est peut être pas le cas mais nous ne pouvons pas identifier la contribution de chaque mode. L'analyse de la décroissance du signal nous a permis de déterminer un temps de déphasage T_2 égal à 26 ± 4 ps à 20 K. La largeur homogène γ_{homo} est ainsi égale à $0,4 \text{ cm}^{-1}$, valeur très proche des largeurs spectrales des bandes des sites A, B, C et D : l'élargissement spectral de ces bandes est donc fortement homogène.

Le but de cette modélisation est de reproduire les données expérimentales aux différents T sans changer d'autres paramètres que T . Nous avons remarqué dans la section 2.3.3 que l'intensité des battements quantiques était sensible au temps T à condition que le décalage anharmonique non diagonal soit faible et que les facteurs $e^{-\frac{T}{T_1}}$ et $e^{-\frac{T}{T_g}}$ dans les chemins croisés évoluent avec le temps T . Il faut donc qu'il y ait une différence entre T_1 et T_g . Nous avons modélisé les signaux en choisissant un temps T_1 en accord avec la valeur estimée dans la section 5.2.2 et de façon à reproduire l'évolution en T des signaux d'échos de photons stimulés. Les valeurs $T_1=50$ ps et $T_g=1$ ns semblent bien adaptées pour reproduire les données expérimentales comme le montrent les figures 5.6 et 5.7. L'influence du coefficient de corrélation c_{ij} entre les modes de vibration est négligeable à cause de la faible contribution inhomogène à l'élargissement spectral. Il en est de même pour les paramètres f_i et τ_{corr} relatifs à l'excitation du deuxième niveau vibrationnel : l'élargissement est très homogène rendant absents les battements quantiques dus au décalage anharmonique diagonal. Ces battements quantiques dus au deuxième niveau vibrationnels sont néanmoins visibles sur les échos obtenus sur des échantillons de type 1 (voir la section 5.2.3.2). Nous avons ainsi mesuré une valeur $\Delta_{ii}=15,6 \text{ cm}^{-1}$. Nous supposons

que cette valeur est commune pour tous les modes de vibration et qu'elle est indépendante de la concentration, et donc du type d'échantillon. Pour $\text{W}(\text{CO})_6$, nos mesures de Δ_{ii} étaient en bon accord avec la littérature ; ce n'est pas le cas pour $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Jones et al. [124] ont mesuré les fréquences d'absorption de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en phase gazeuse entre 100 et 4200 cm^{-1} . Ils ont ainsi pu mesurer les décalages anharmoniques entre les deux modes de vibration ν_{10} (mode E' doublement dégénéré correspondant aux bandes 1 et 2 dans nos expériences) et ν_6 (mode A_2'' correspondant à la bande 3 dans nos expériences). Ils ont ainsi observé que le décalage diagonal était de 11 cm^{-1} pour le mode ν_{10} et de 13 cm^{-1} pour le mode ν_6 . Plus récemment, Cahoon et al. [32] ont mesuré une valeur de 12 cm^{-1} pour les deux modes de vibration par des expériences de spectroscopie 2D en solution à 300 K. Nous retiendrons la valeur de $15,6 \text{ cm}^{-1}$ mesurée dans nos expériences.

Quant au décalage hors diagonal relatif à la bande de combinaison, Jones et al. ont mesuré une valeur nulle : $\nu_{10+6} = \nu_{10} + \nu_6$. Le couplage entre les deux modes est certainement faible à cause du fait que les groupements CO impliqués dans les deux vibrations sont différents. De plus, il y a une grande différence d'énergie entre les deux modes². Cahoon et al. ont proposé une valeur de $0,6 \text{ cm}^{-1}$ issue de calculs DFT pour ce décalage non diagonal, valeur que nous avons retenue pour notre modèle. En matrice cryogénique, la dégénérescence du mode E' est levée conduisant aux bandes 1 et 2. Nous ne connaissons pas la valeur du décalage anharmonique entre ces deux bandes mais il semblerait qu'il ne soit pas si faible. En effet, les deux vibrations impliquent des groupements CO communs et la différence d'énergie est assez faible. Dans le modèle, nous avons choisi une valeur de 12 cm^{-1} mais les signaux modélisés ne sont pas très sensibles à ce paramètre tant qu'il est non nul. Les figures 5.6, 5.7 et 5.8 confrontent l'expérience et le modèle. L'augmentation des battements quantiques est bien reproduite. On remarquera que les battements entre les bandes 1/3 et 2/3 évoluent plus que les battements entre les bandes 1/2. Dans notre modèle, ceci est dû au fait que les couplages anharmonique non-diagonaux Δ_{13} et Δ_{23} sont plus faibles que Δ_{12} .

Détermination plus précise du temps de relaxation des populations :

Pour modéliser les signaux d'échos de photons stimulés, nous avons dans un premier temps utilisé la valeur de $T_1 = 30 \text{ ps}$ estimée à partir de l'expression 4.3. Puis, nous avons

2. Dans le régime du couplage faible, le décalage anharmonique hors diagonal s'exprime dans la théorie des perturbations au second ordre comme $\Delta_{ij} = 4\Delta_{ii} \frac{\beta_{ij}}{(\omega_j - \omega_i)}$ où β_{ij} est le couplage anharmonique [11].

optimisé cette valeur de façon à reproduire l'évolution en T de l'intensité des oscillations sur les signaux d'échos de photons $S(\tau)$. Il a fallu ensuite vérifier que cette valeur était correcte pour modéliser le signal de la figure 5.4 à partir du modèle complet $S(T)$ (expression 5.2 à τ fixé). En choisissant une valeur de $T_1 = 50 \pm 10$ ps, le modèle ajuste très bien les données expérimentales, aussi bien l'ajustement du signal $S(T)$ de la figure 5.4 que l'évolution en T des signaux d'échos stimulés. La détermination de T_1 et la modélisation des signaux d'échos de photons stimulés sont fortement couplés ; il est difficile d'effectuer les deux analyses séparément parce que les temps mis en jeu sont du même ordre de grandeur.

5.2.3.2 Echantillons à concentration élevée

Nous nous intéressons à présent aux échantillons de type 1 à concentration élevée. La figure 5.9 présente un spectre d'absorption obtenu à 20 K. Nous avons ajusté ce spectre par 4 Lorentziennes dont les paramètres sont donnés dans le tableau 5.2. Nous distinguons principalement deux familles de sites. Le site A présente trois bandes d'absorption. Il regroupe les sites A, B et C des échantillons de type 2. Le site L est beaucoup plus important que pour les échantillons de type 2 ; il ne présente que deux bandes d'absorption.

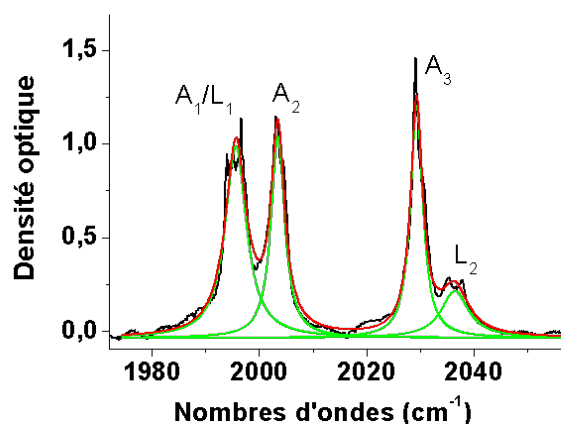


FIGURE 5.9 – **Spectre d'absorption de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{N}_2$ à 20 K pour un échantillon de type 1.** - Le spectre expérimental (en noir) a été ajusté par une série de 5 Lorentziennes (en vert, la somme des Lorentziennes est en rouge). Les paramètres de l'ajustement sont reportés dans le tableau 5.2.

Les signaux d'écho de photons stimulés $S(\tau)$ ont une allure d'ensemble différente de

Bande	Fréquence (cm^{-1})	Aire (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})
A_1/L_1	1995,6	7,7	4,8
A_2	2003,4	5,2	3
A_3	2029,3	5,4	2,8
L_2	2036,5	2,5	6,2

TABLE 5.2 – Fréquences d'absorption de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{N}_2$ dans la région des élongations CO à 20 K pour un échantillon de type 1.

ceux obtenus pour les échantillons de type 2 mais ils présentent également une évolution avec le temps T comme montré sur la figure 5.10.

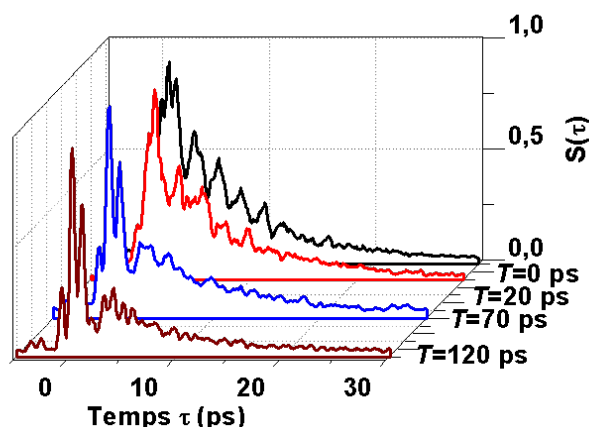


FIGURE 5.10 – Signaux d'écho de photons stimulés $S(\tau)$ de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{N}_2$ à 20 K pour plusieurs valeurs de T . -

Nous nous sommes demandé si cette évolution avait la même origine que celle proposée pour les échantillons de type 2. Nous avons donc examiné en détail les signaux obtenus pour $T=20$ ps (figure 5.11) et $T=120$ ps (figure 5.12). On constate en premier lieu que ces signaux sont asymétriques autour de $\tau=0$; la contribution inhomogène à l'élargissement spectral est donc dominante. Ceci est dû au fait que l'élargissement spectral est ici dépendant de la concentration. Pour modéliser les signaux d'échos de photons, nous avons considéré les paramètres issus de l'ajustement du spectre (positions, largeurs). Les autres paramètres (T_2 , T_1 , T_g , Δ_{ij} , f_i) sont identiques à ceux déterminés pour les échantillons de type 2. Le décalage anharmonique diagonal Δ_{ii} est visible sur la figure 5.11 ; il est égal à $15,6 \text{ cm}^{-1}$. A $T=20$ ps (figure 5.11), le modèle ajuste bien la courbe expérimentale. Les battements quantiques entre modes de vibration et dus à l'anharmonicité diagonale

($v=2$) sont bien reproduits. A $T=120$ ps (figure 5.12), le pic dû à l'anharmonicité disparaît à cause de la faible contribution du chemin F_3 (expression 2.40) à grande valeur de T . D'autre part, comme pour les échantillons de type 2, les battements quantiques entre les modes A_1/A_3 et A_2/A_3 augmentent.

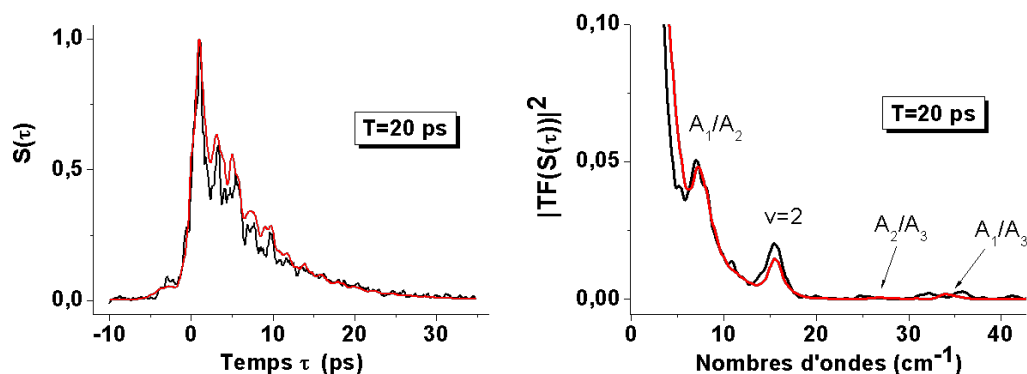


FIGURE 5.11 – **Signal d'écho de photons stimulés de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{N}_2$ à 20 K.** - A droite, module au carré de la transformée de Fourier du signal d'écho. Le temps $T=20$ ps. Le signal expérimental est en noir, le modèle est en rouge. Voir texte pour les paramètres du modèle.

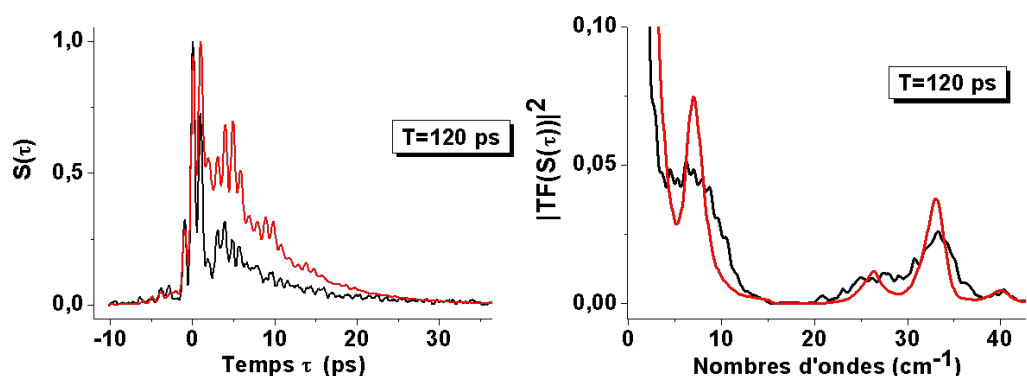


FIGURE 5.12 – **Signal d'écho de photons stimulés de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{N}_2$ à 20 K.** - A droite, module au carré de la transformée de Fourier du signal d'écho. Le temps $T=120$ ps. Le signal expérimental est en noir, le modèle est en rouge. Voir texte pour les paramètres du modèle.

En revanche, le modèle ne reproduit pas bien l'allure temporelle du signal de la figure 5.12 pour $T=120$ ps. Le signal semble présenter deux composantes. Autour de $\tau=0$, le signal présente de fortes oscillations suivies d'une composante longue et de plus faible

intensité. Pour rendre compte de ce comportement, nous avons invoqué un phénomène de diffusion spectrale. Dans la section 2.4, nous avons introduit un formalisme pour analyser les signaux d'échos de photons en présence de diffusion spectrale partielle au sein de chaque bande inhomogène. Nous avons ainsi modélisé le signal d'écho pour $T=120$ ps par l'expression 2.52 qui exprime la polarisation non linéaire en présence de diffusion spectrale partielle. En absence de diffusion spectrale, la polarisation s'écrit selon l'expression 2.39 ; en présence de diffusion spectrale totale, il faut prendre en compte les modifications proposées dans la section 2.4.2. La réponse du signal résulte de la contribution des molécules qui ont transféré leur énergie pendant le temps T et qui ne peuvent alors plus se rephaser et celles dont la phase n'a pas changé et qui se rephasent pour donner lieu à la composante longue du signal. Cette expression fait intervenir un temps caractéristique de diffusion spectrale T_d . Nous l'avons estimé à 170 ps.

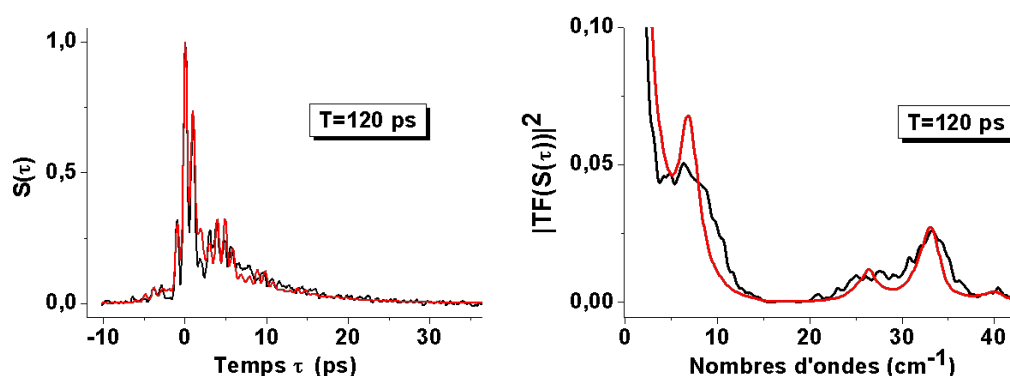


FIGURE 5.13 – Signal d'écho de photons stimulés de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{N}_2$ à 20 K pour $T=120$ ps. - Le signal expérimental (en noir) est modélisé (en rouge) par un modèle de diffusion spectrale.

5.3 Dynamique vibrationnelle de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en matrice d'argon

5.3.1 Spectroscopie d'absorption et attribution des bandes

Le spectre d'absorption de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dans la région des élongations CO en matrice d'argon est différent de celui obtenu en matrice d'azote. Les spectres d'absorption dans les trois environnements étudiés sont présentés à titre de comparaison sur la partie droite

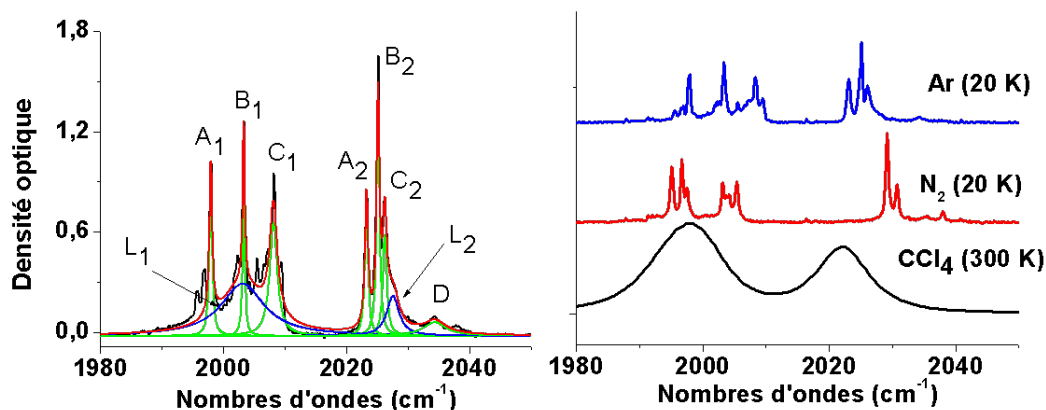


FIGURE 5.14 – Spectre d'absorption de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en matrice d'argon et comparaison avec les autres environnements. - A gauche, spectre d'absorption de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Ar}$ à 25 K ajusté par une série de Lorentziennes. A droite, comparaison avec les spectres obtenus en matrice d'azote et en solution.

de la figure 5.14. Contrairement à $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{N}_2$, le spectre n'est pas composé de trois ensembles distincts de bandes vibrationnelles ; on ne peut donc pas directement invoquer l'éclatement du mode doublement dégénéré en solution E' pour interpréter le spectre d'absorption. Nous n'avons pas observé d'effets notables de température entre 10 et 30 K en ce qui concerne la largeur et la position des bandes vibrationnelles. La concentration est de $\approx 1.10^{-5}$, comme pour les échantillons de type 2 dans l'azote. Les deux structures du spectre semblent coïncider avec les deux modes de vibration observables en solution. Les deux structures laissent apparaître une série de bandes très fines reposant sur un piédestal plus large. Un ajustement par un ensemble de Lorentziennes vient confirmer cette observation. Cet ajustement est représenté sur la partie gauche de la figure 5.14 et les positions, aires et largeurs des différentes bandes sont données dans le tableau 5.3. Les bandes L_1 et L_2 sont larges et correspondent au piédestal. Les autres bandes sont très fines. Il se peut même que leurs largeurs réelles soient plus fines que celles observées car les valeurs déterminées par l'ajustement sont à la limite de la résolution spectrale, $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Notons que le spectre présente d'autres bandes fines que nous n'avons pas répertoriées dans le tableau 5.3 à cause de leur trop faible intensité.

Il est difficile ici d'identifier les bandes en comparant leur intensité. Le rapport des aires intégrées entre les deux grandes structures est bien égal à 2, en cohérence avec la double dégénérescence du mode E' mais nous avons eu des difficultés à regrouper les

Bande	Position (cm^{-1})	Aire (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})
A ₁	1998	0,8	0,6
L ₁	2003,2	4,2	8,6
B ₁	2003,3	0,6	0,4
C ₁	2008,1	1,6	1,5
A ₂	2023,3	0,8	0,6
B ₂	2025,2	1,2	0,6
C ₂	2026,2	0,7	0,8
L ₂	2027,4	0,9	1,5
D	2034,3	0,6	4,6

TABLE 5.3 – Fréquences d'absorption de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en matrice d'argon à 25 K.

bandes par 2 (avec un rapport d'intensité de 2, correspondant à des familles de site D_{3h}) ou par 3 (d'égales intensités, correspondant à des familles de site C_{2v}).

Afin d'obtenir plus d'informations, nous avons enregistré des signaux d'échos de photons stimulés. Ces signaux présentés sur les figures 5.16 et 5.17 présentent des oscillations temporelles et le module au carré de leur transformée de Fourier (figure 5.16 à droite) révèle la présence de plusieurs pics de battements quantiques ou d'interférences de polarisations. Comme en matrice d'azote, nous avons considéré que les pics intenses à haute fréquence ($>20 \text{ cm}^{-1}$) correspondaient à des battements quantiques entre modes appartenant à la même famille de molécules. Nous proposons une attribution des bandes vibrationnelles sur laquelle il faut rester prudent car certains points ne sont pas tout à fait cohérents. Nous considérons l'existence de 5 familles de sites au sein de la matrice. Le site L comporte deux bandes larges et intenses. Les sites A, B et C comportent chacun deux bandes fines (voir l'attribution dans le tableau 5.3). Contrairement à $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{N}_2$, les molécules conserveraient alors leur symétrie D_{3h} . C'est effectivement probable mais il n'est pas impossible que ces sites comportent une deuxième bande dans la structure basse énergie et que celle-ci soit masquée par la bande large associée au site L . C'est d'autant plus probable que les rapports d'intensité entre les deux bandes de chaque sites sont plus proches de 1 que de 2, ce qui devrait être le cas à cause de la double dégénérescence du mode E' . Nous avons relevé la position de la bande D sans pour autant attribuer une bande dans la structure basse énergie, qui est sûrement présente mais masquée.

5.3.2 Mesure du temps de relaxation des populations

Comme pour $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{N}_2$, le signal $S(T)$ (à τ fixé) n'est pas mono-exponentiel et présente deux composantes. Là encore, la détermination du temps de relaxation des populations s'est effectuée en deux temps. Une première estimation en utilisant l'expression 4.3 donne une valeur de l'ordre de 40 ps pour T_1 et une valeur ≈ 1 ns pour T_g . Une détermination plus précise sera proposée après analyse des signaux d'échos de photons stimulés.

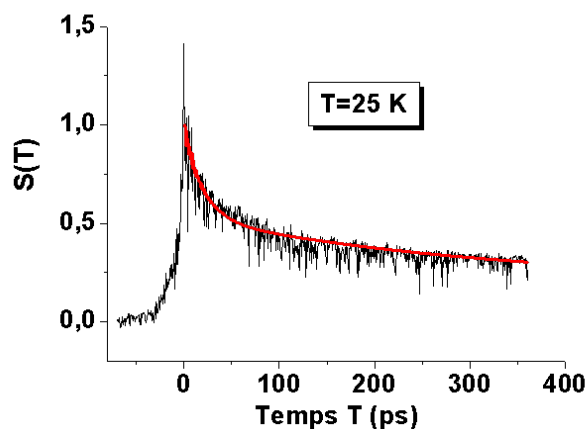


FIGURE 5.15 – Mesure du temps de relaxation des populations de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Ar}$ à 25 K. - Signal expérimental (en noir) et ajustement à partir du modèle complet (en rouge) (voir la fin de la section 5.3.3). Une première analyse de ce signal donne $T_1 \approx 40$ ps et $T_g \approx 1$ ns.

5.3.3 Analyse des signaux d'échos de photons stimulés

Les signaux d'échos de photons stimulés sont asymétriques autour de $\tau=0$ ps comme le montrent les figures 5.16 et 5.17. Contrairement à ceux enregistrés dans N_2 , l'élargissement spectral comporte ainsi une contribution inhomogène importante. Nous avons modélisé les signaux d'échos de photons stimulés pour $T=20$ ps et $T=100$ ps. Comme pour les échos obtenus dans l'azote, on observe une augmentation de l'intensité des battements avec ce temps T . Nous avons montré que ce phénomène pouvait être interprété par un temps de relaxation des populations T_1 assez court. Pour modéliser les signaux, nous considérons 5 sites présentant chacun deux modes de vibration (dont un doublement

dégénéré). Il y a donc des interférences de polarisations entre des espèces qui présentent chacune des battements quantiques. Le temps de déphasage est supposé être identique pour toutes les transitions $T_2=80$ ps (équivalent à $\gamma_{\text{homo}}=0,13$ cm^{-1}). Afin de reproduire l'évolution en T , nous avons déterminé un temps $T_1=50$ ps, et un temps T_g infini (1 ns). Remarquons que la relation $T_2=2T_1$ n'est pas loin d'être satisfaite ; la relaxation semble être la cause principale du déphasage. Nous avons imposé les largeurs spectrales déterminées par l'ajustement du spectre d'absorption. Pour les rapports entre les *nombre*s de molécules dans chaque famille de sites, nous avons essayé de trouver un compromis à partir des aires des bandes. Nous avons choisi : $N_i=3, 1,4, 1, 1, 0,5$ ($i=L, A, B, C, D$).

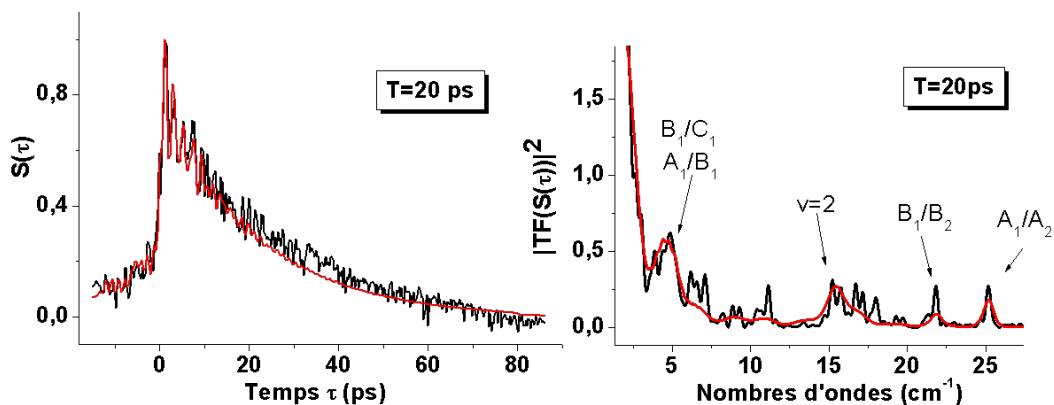


FIGURE 5.16 – **Signal d'écho de photons de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Ar}$ à 25 K pour un temps $T=20$ ps.** - Le signal expérimental est en noir, le modèle est en rouge. La décroissance n'est pas très bien reproduite à cause d'un problème expérimental rencontré pendant l'acquisition du signal ; cela ne pose pas de problème pour l'analyse qui suit. Voir texte pour les paramètres du modèle. A droite, le module au carré de la TF du signal expérimental et du modèle.

A l'exception des paramètres spectraux (largeurs, positions, intensités) et des temps de déphasage et de relaxation, tous les paramètres du modèle sont identiques à ceux déterminés en matrice d'azote. Le modèle reproduit bien les battements quantiques entre les modes A_1/A_2 (22 cm^{-1}) et B_1/B_2 ($25,3$ cm^{-1}). Le modèle rend également compte des battements quantiques dus à l'anharmonicité diagonale à $15,6$ cm^{-1} . On remarque que ce pic est ici visible grâce à l'inhomogénéité de l'élargissement spectral. Enfin, le modèle rend bien compte du pic à 5 cm^{-1} qui correspond aux interférences de polarisations entre les bandes B_1/C_1 et A_1/B_1 . Lorsque le temps T augmente, l'intensité de chaque pic évolue différemment. Les battements quantiques entre modes d'une même famille de molécules

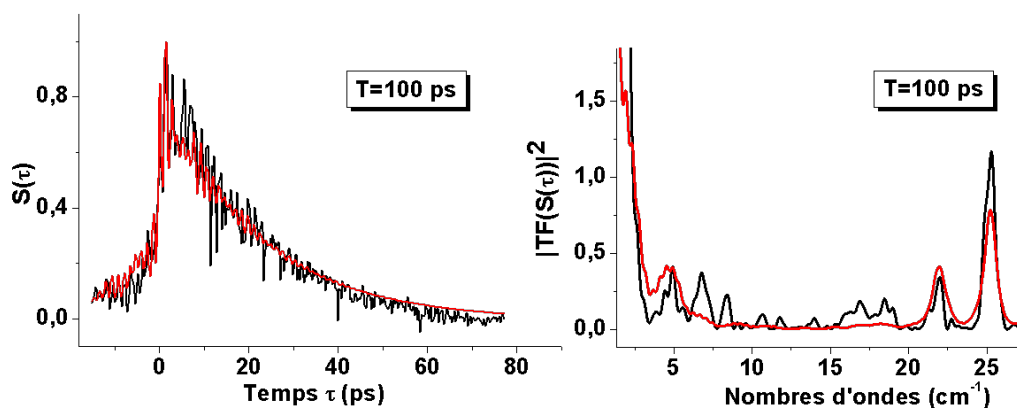


FIGURE 5.17 – **Signal d'écho de photons de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Ar}$ à 25 K pour un temps $T=100$ ps.** - Le signal expérimental est en noir, le modèle est en rouge. Voir texte pour les paramètres du modèle. A droite, le module au carré de la TF du signal expérimental et du modèle.

augmentent relativement au pic de fréquence nulle, comme nous l'avons déjà constaté et discuté pour $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{N}_2$. Le pic dû à l'anharmonicité diagonale disparaît avec T . En effet, comme T_1 est court, la contribution du chemin de Feynman qui est responsable de ces battements (chemin F_3 dans l'expression 2.40) disparaît avec T . Quant aux pics issus des interférences de polarisations, ils diminuent avec le temps T à cause du temps de relaxation des populations T_1 qui atténue la contribution des chemins F_2 et F_3 (expression 2.40). Finalement, notre modèle reproduit les données de manière acceptable malgré les points suivants :

- Les rapports entre les intensités de bandes attribuées à la même famille de molécules ne sont pas bien reproduits.
- Certains pics dans le module au carré de la TF des signaux d'écho ne sont pas rendus compte ($\approx 15\text{-}18 \text{ cm}^{-1}$). Ils sont néanmoins peut être dus à du bruit.
- Le pic de battements quantiques à 22 cm^{-1} n'évolue pas assez avec le temps T .

Plusieurs pistes de réflexion sont à l'étude afin d'améliorer la compréhension de ces résultats. Le problème vient peut être de l'attribution des bandes vibrationnelles (voir la discussion, section 5.4.1). Il se pourrait aussi que les temps de relaxation des populations et les couplages anharmoniques non-diagonaux soient différents selon les sites.

Détermination plus précise du temps de relaxation des populations T_1 :

Nous avons modélisé le signal 5.15 par l'expression 5.2 (en faisant varier T à τ fixé) en

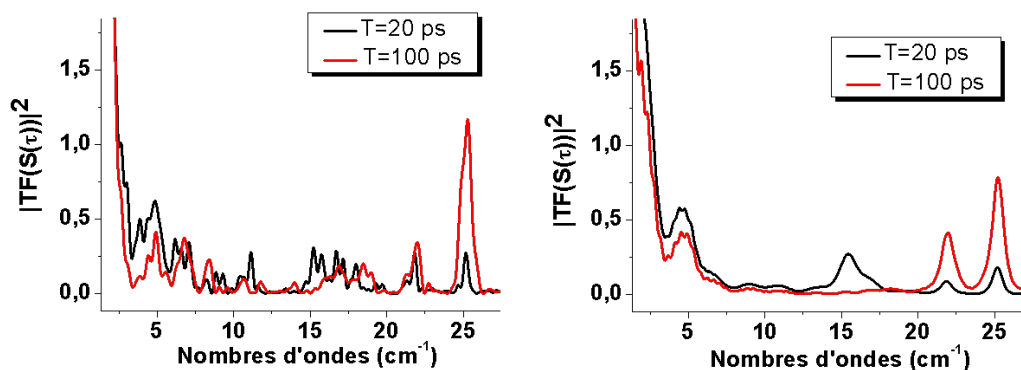


FIGURE 5.18 – Comparaison expérience (à gauche) et modèle (à droite) de deux signaux de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Ar}$ à 25 K pour deux valeurs du temps T : $T=20$ ps et $T=100$ ps.

prenant la valeur de $T_1=50$ ps (l'incertitude est estimée à 10 ps) déterminée de manière à reproduire l'évolution en T des signaux d'échos stimulés. Cette modélisation est très bonne comme le montre la figure 5.15.

5.4 Discussion

5.4.1 Structure du spectre et effets de sites

La molécule de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ peut être contenue dans une sphère dont le diamètre est sensiblement inférieur à celui de $\text{W}(\text{CO})_6$ (0,78 nm). D'après la référence [125], la distance atomique Fe-C est de 0,18 nm et la distance C-O est de 0,115 nm ; en prenant en compte le rayon atomique des oxygènes extérieurs, la molécule peut être contenue dans une sphère de diamètre 0,71 nm. Comme pour $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ne peut donc pas être piégée dans des sites simples de substitution (voir section 4.2.1). Nous avons vu que dans les deux matrices étudiées, la molécule de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ peut être piégée dans différentes familles de sites cristallographiques. Pour les échantillons de type 2, il existe un site L présentant deux bandes larges et inhomogène (le rapport $\gamma_{\text{inhomo}}/\gamma_{\text{homo}}$ est supérieur à 20). Les autres sites présentent des bandes beaucoup plus fines et dont l'élargissement spectral est quasiment homogène (le rapport $\gamma_{\text{inhomo}}/\gamma_{\text{homo}}$ est inférieur à 1). Le site L est plus intense en matrice d'argon que d'azote conférant ainsi à l'élargissement spectral en matrice d'argon un caractère inhomogène global important. Les signaux d'échos de photons stimulés sont

5.4. DISCUSSION

clairement asymétriques. En ce qui concerne les familles de sites présentant des bandes d'absorption fines, nous avons répertorié au moins 4 sites dans les deux matrices. Parmi les quelques rares travaux antérieurs d'isolation de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en matrice d'azote, Brown et al. [48] ont étudié le spectre d'absorption de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dans la région des elongations Fe-C ($400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) sur des échantillons de concentration élevée (rapport hôte/invité $\approx 10^{-3}$). Ils ont ainsi répertorié 6 bandes alors que seules 2 sont présentes en phase gazeuse. D'après les auteurs, cela proviendrait de l'existence d'au moins trois sites dans le cristal. Nos résultats semblent être cohérents avec les leurs. L'éclatement du mode E' est évident en matrice d'azote, moins en matrice d'argon. Il est peut être présent mais pas visible.

Il me semble ici intéressant d'évoquer l'hypothèse énoncée par Swanson et al. [47] pour expliquer la structure du spectre de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en matrice d'argon. Ils reprennent l'idée que nous avons développée pour $\text{W}(\text{CO})_6$, à savoir une coexistence entre des familles de sites de symétries différentes. Dans leur article, aucun spectre n'a été publié ; nous resterons donc prudents sur leurs conclusions. Ils relèvent l'existence de 5 bandes d'absorption (bandes que nous avons nommées A_1 , A_2 , B_1 , B_2 et C_1 . Ils n'observent pas la bande C_2 qui est dans l'épaule de la bande B_2 ; voir le tableau 5.3) et proposent l'interprétation suivante. Ils ont constaté que suite à un recuit, les bandes B_1 et B_2 augmentaient tandis que les trois autres diminuaient. Ils affirment donc que les bandes B_1 et B_2 appartiennent à une même famille de molécules (de symétrie D_{3h}) tandis que les bandes A_1 , C_1 et A_2 sont associées à une famille de molécules de symétrie C_{2v} . Pour la famille de sites B , notre attribution est cohérente avec la leur. Pour l'autre famille de sites, nos observations ne sont pas tout à fait en accord avec leur attribution. Si les bandes A_1 , C_1 et A_2 appartenaient à la même famille de molécules, la TF des signaux d'échos devrait présenter d'intenses battements quantiques entre ces modes (figure 5.16). Le pic à 26 cm^{-1} entre les modes A_1 et A_2 est bien visible mais on n'observe pas clairement de pics à 10 cm^{-1} (A_1 / C_1) et à 16 cm^{-1} (A_2 / C_1). Nous avons tout de même réalisé un recuit à 42 K afin de confronter nos résultats à leur interprétation. Sur la figure 5.19 qui présente deux spectres enregistrés avant et après un recuit, on remarque tout d'abord que l'intensité des bandes larges (site L) augmente après le recuit tandis que l'intensité des bandes fines diminue. Ce site serait donc plus stable que les autres ; il pourrait également correspondre à des effets d'agrégation entre molécules piégées. Notons que les travaux antérieurs [47; 46] ne mentionnent pas l'existence de bandes larges. De plus, nos observations ne nous per-

5.4. DISCUSSION

mettent pas de confirmer leurs observations (augmentation de B_1 et B_2 et diminution de A_1 , C_1 et A_2). Dans notre expérience, le recuit fait également ressortir quelques bandes fines que nous avons indiquées sur la figure 5.19. L'augmentation de ces bandes après un recuit avait été observée (sans tellement de commentaires) par Poliakoff et al. [46]. Elles sont probablement attribuées à un site plus stable.

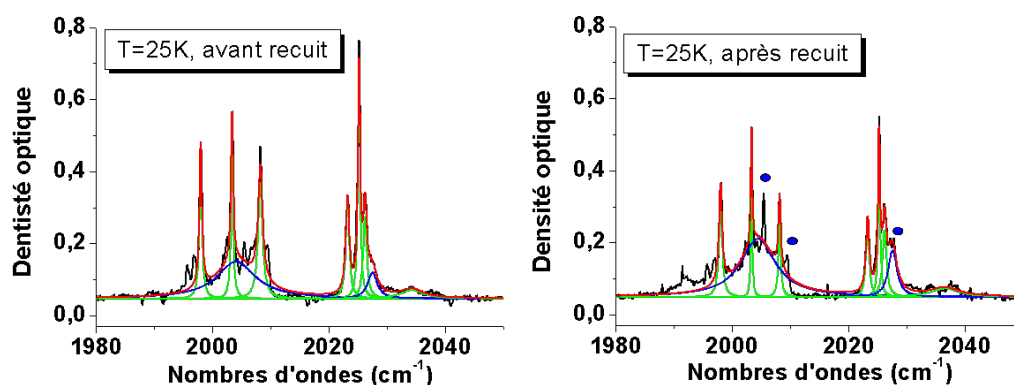


FIGURE 5.19 – Spectres d'absorption de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Ar}$ à 25 K avant et après un recuit à 42 K. - Les spectres sont ajustés par une série de 9 Lorentziennes. On remarque une augmentation des bandes du site L (en bleu) après le recuit. Nous avons indiqué les bandes dont l'intensité a augmenté après le recuit.

Pour conclure cette discussion sur la spectroscopie d'absorption de $\text{Fe}(\text{CO})_5/$ en matrice d'argon et d'azote, rappelons que l'échantillon est constitué de différentes familles de sites. Certaines présentent deux bandes larges inhomogènes ; elles sont plus importantes dans l'argon que dans l'azote. La symétrie locale des molécules seraient ainsi D_{3h} . Le fait que l'élargissement spectral est fortement inhomogène pour ces sites laisse penser que la structure de l'environnement local est plutôt amorphe. Les autres bandes observables sur le spectre sont fines et la contribution inhomogène est plus faible. La levée de dégénérescence du mode E' est évidente en matrice de N_2 , moins en matrice d'Ar. Il est possible que les interactions entre les molécules de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et les molécules d'azote soient plus importantes imposant ainsi un abaissement de symétrie à toutes les molécules piégées. Les molécules d'azote possèdent de plus un moment quadripolaire qui est susceptible d'interagir avec l'impureté piégée. Enfin, l'environnement local de l'impureté est différent ; les atomes d'argon peuvent être assimilés à des sphères alors que les molécules d'azote ont plutôt la forme de bâtonnets.

5.4.2 Mécanisme de la relaxation des populations

Nous avons vu que dans les deux matrices étudiées, la relaxation des populations pouvait s'effectuer en deux étapes : une rapide relaxation de l'état excité suivie d'une lente repopulation en *cascade* de l'état fondamental. Tout comme pour $\text{W}(\text{CO})_6$, nous avons invoqué des transferts d'énergie vers des harmoniques ou des combinaisons de modes de plus basse fréquence. Pour les deux molécules étudiées, la repopulation de l'état fondamental se fait sur un temps long, impossible à déterminer avec précision par notre dispositif expérimental. En matrice d'azote à 20 K, les temps de relaxation des populations sont de $T_1=180$ ps pour $\text{W}(\text{CO})_6$ et de $T_1=50$ ps pour $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Le fer est plus léger que le tungstène. Les modes impliquant l'atome de Fe sont donc à plus haute énergie que ceux impliquant l'atome de W. D'après Edgell et al. [120], le mode de pliage Fe-C-O se trouve autour de 650 cm^{-1} (contre 500 cm^{-1} pour $\text{W}(\text{CO})_6$) et l'élongation Fe-C est autour de 450 cm^{-1} (contre 380 cm^{-1} pour $\text{W}(\text{CO})_6$). Pour $\text{W}(\text{CO})_6$, la relaxation ne peut se faire que par au moins quatre quanta du mode de pliage. Pour $\text{Fe}(\text{CO})_5$, seuls trois quanta sont nécessaires. Le processus de transfert d'énergie est donc plus efficace pour $\text{Fe}(\text{CO})_5$ que pour $\text{W}(\text{CO})_6$! Cela explique alors le facteur 4 entre les temps de relaxation des populations des deux espèces.

Notons qu'il est possible que le processus soit assisté par un phonon du réseau. Dans les travaux de Brown et al. [48] sur la spectroscopie des modes d'élongations Fe-C de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en matrice d'azote, 6 bandes (attribuées en considérant l'existence de trois sites) ont été répertoriées. Ces 6 bandes (à 484, 477, 447, 436, 425 et 414 cm^{-1}) sont larges et se superposent dans les ailes ; le spectre est donc "continu" dans cette région. Les modes de pliage n'ont pas été étudiés en détail mais supposant qu'ils se comportent de manière identique, la possibilité pour que la troisième harmonique soit résonnante avec les modes d'élongation CO est sûrement élevée. Dans ce cas, l'intervention d'un phonon n'est pas nécessaire pour rendre compte de la relaxation de l'état excité. D'un autre côté, la légère dépendance en température du T_1 en matrice d'azote irait plutôt dans le sens d'un processus assisté par un phonon du réseau d'azote.

5.4.3 Déphasage et dynamique à l'état vibrationnellement excité

La présence de bandes dont l'élargissement spectral est fortement inhomogène en matrice d'argon explique la nature asymétrique des signaux d'échos de photons stimulés. Les temps de déphasage déterminés sont de 26 ps ($\gamma_{\text{homo}}=0,4 \text{ cm}^{-1}$) en matrice d'azote et de 80 ps ($\gamma_{\text{homo}}=0,13 \text{ cm}^{-1}$) en matrice d'argon. Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus pour la molécule de $\text{W}(\text{CO})_6$: le déphasage est plus important en matrice d'azote certainement à cause du couplage dynamique avec le mode de libration des molécules d'azote. De plus, par des expériences d'échos de photons à plus basse températures en matrice d'azote, nous avons mesuré un temps de déphasage plus long. A $T=10 \text{ K}$, $T_2=50 \text{ ps}$ ($\gamma_{\text{homo}}=0,2 \text{ cm}^{-1}$). Cette augmentation pourrait être interprétée par le couplage avec le mode de libration de l'azote mais nous avons également remarqué que le temps de relaxation des populations augmentait aussi en descendant en température. Des expériences complémentaires seront effectuées prochainement afin de déterminer la cause exacte de cette augmentation du temps de déphasage à basse température.

Dans les deux matrices étudiées, nous avons constaté une augmentation des battements quantiques sur les signaux d'échos de photons stimulés avec le temps T . Cette évolution est la signature d'une évolution du système à l'état vibrationnellement excité. Nous avons montré qu'il était possible de rendre compte de cette évolution en considérant une dynamique de relaxation en deux étapes. Que se passe-t-il exactement ? Comme nous l'avons déjà remarqué, d'après l'expression 2.39, l'évolution des battements quantiques avec le temps T provient d'un changement des facteurs pondérant les chemins F_4 et F_5 (respectivement F_6 et F_7). La polarisation non-linéaire contient un terme proportionnel à : $e^{i\omega_{0i}\tau - i\omega_{0j}t} (e^{-\frac{T}{T_g}} F_4 - e^{-\frac{T}{T_i}} e^{i\Delta_{ij}t} F_5)$, où Δ_{ij} est le décalage anharmonique non diagonal. Les chemins F_4 et F_5 sont de signes opposés et ont tendance à s'annihiler à cause de la faible valeur du couplage anharmonique. Dans notre modèle, les temps T_1 et T_g ne sont pas du même ordre de grandeur. Lorsque le temps T augmente, les poids des deux chemins n'évoluent pas de la même manière. La contribution de F_5 s'atténue plus vite que celle de F_4 . L'annihilation des deux chemins devient de moins en moins forte à mesure que T augmente ayant pour conséquence une augmentation des battements quantiques. Pour confirmer ce modèle, il faudrait être capable de séparer les contributions de ces deux chemins. Notre dispositif expérimental actuel ne le permet pas. Le terme de phase entre ces deux chemins est en $e^{i\Delta_{ij}t}$ et notre détection quadratique de la polarisation réalise

une intégrale sur ce temps t . On ne peut donc pas discriminer les contributions de ces deux chemins. Un dispositif de spectroscopie bi-dimensionnelle permettrait de séparer la contribution des deux chemins et de vérifier cette hypothèse d'une relaxation en deux étapes. Nous en discuterons dans la section 5.4.5.

Cette modélisation par une relaxation en deux étapes n'est peut être pas unique et mérite d'être discutée. Pourrait-il exister d'autres modèles rendant compte de cette dynamique ? Que pourrait-on envisager pour avoir une meilleure compréhension de cette évolution ?

Mise en parallèle avec les expériences en solution

Je propose une mise en parallèle de nos résultats avec ceux obtenus par Cahoon et al. [32] obtenus sur $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en solution de dodécane. Cahoon et al. ont réalisé des expériences de spectroscopie bi-dimensionnelle de type pompe sonde. Le principe de leur mesure est le suivant. Une impulsion pompe spectralement fine excite sélectivement un des deux modes de vibration de la molécule. L'impulsion sonde spectralement large vient ensuite sonder l'ensemble de la réponse du système après un temps d'attente T . Ce signal sonde est analysé par un spectromètre. En balayant la fréquence de l'impulsion pompe, on obtient un spectre bi-dimensionnel (reproduit sur la figure 5.20³). Sur ces spectres, les auteurs observent des pics non diagonaux. Ils remarquent également que l'intensité de ces pics évolue avec le temps T . Toutefois, ils ne constatent pas d'asymétrie entre les pics non diagonaux positifs et négatifs. Leurs observations sont différentes des nôtres dans la mesure où la relaxation ne s'effectue pas en deux étapes. Nous avons déjà discuté au paragraphe 4.6.2 de la différence entre les mécanismes de relaxation en solution et en matrice. La situation dans laquelle $T_1 > T_g$ peut être présente en matrice cryogénique mais pas en solution à température ambiante. Les résultats de Cahoon et al. confirment cette affirmation. Par des mesures pompe-sonde d'excitation sélective (pour la pompe et la sonde), ils ont mesuré les temps de relaxation des populations des deux modes actifs en infrarouge en solution. Pour les deux modes, ils trouvent $T_1=154$ ps. Ils affirment que ce temps de relaxation est mono-exponentiel et ne mentionnent pas la possibilité que la relaxation se fasse en deux étapes.

Leur interprétation de l'évolution de l'intensité des pics non diagonaux est basée sur le phénomène de fluxionalité causé par la pseudo rotation de Berry (voir la figure 1.2). Leurs

3. Reproduit d'après [32] avec l'autorisation de "American Association for the Advancement of Science"

5.4. DISCUSSION

calculs basés sur ce phénomène rendent bien compte de l'évolution des spectres 2D avec le temps T . L'augmentation des pics non diagonaux pendant le temps T est alors causée par un échange (*chemical exchange*) entre les différents groupe carbonyles dû à la pseudo rotation de Berry.

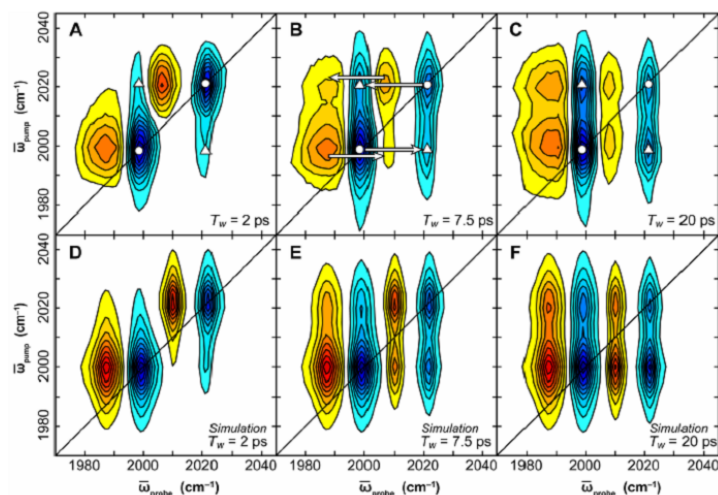


FIGURE 5.20 – **Spectre bi-dimensionnel de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en solution de dodécane à 300 K.** - Ce spectre a été obtenu par Cahoon et al. [32]. En haut, sont représentés les spectres expérimentaux. En bas, sont représentés les spectres simulés. Les pics bleus correspondent ici aux pics négatifs ; les pics jaunes correspondent aux pics positifs. La fréquence de la pompe est en ordonnée, celle de la sonde est en abscisse. Les pics selon la diagonale correspondent aux modes normaux de vibrations. Les pics en jaune, sont dus au décalage anharmonique. Les pics non diagonaux sont indiqués par des triangles.

La question que nous nous posons alors est la suivante : nos observations pourraient-elle être interprétées en invoquant un tel phénomène de fluxionalité ? Il se pourrait en effet que l'augmentation des battements quantiques avec T ne soit pas due à une contribution de plus en plus faible du chemin F_5 mais à un changement de géométrie de la molécule. Cela pourrait également expliquer les deux temps caractéristiques dans les signaux $S(T)$. Les interactions statiques en matrices cryogéniques sont plus importantes qu'en solution mais l'hypothèse d'un changement rapide de géométrie n'est toutefois pas exclue. Hormis la fluxionalité et la relaxation en deux étapes, quels autres phénomènes pourraient être à l'origine de l'évolution des battements quantiques (ou des pics non diagonaux sur les spectres 2D) portant la signature d'une dynamique du système à l'état excité ? Cahoon et al. affirment que cette évolution en T ne peut pas être due à des transferts de popula-

tion entre les modes de vibration de la molécule. Leur argumentation est basée sur le fait que le couplage anharmonique entre les modes de vibration est très faible, contrairement aux deux modes d'élongation CO (S et AS) du $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ qui sont fortement couplés permettant ainsi des échanges de populations [114; 115]. Si cette remarque est pertinente en solution, il n'y a pas de raison pour qu'elle ne le soit pas également en matrice cryogénique.

5.4.4 Influence de la concentration

En matrice d'azote, le modèle d'interférences de polarisations entre familles de sites de symétries différentes n'est plus adapté pour modéliser les signaux lorsque la concentration est élevée. Nous avons ainsi introduit un formalisme de diffusion spectrale partielle au sein de chaque bande, au sein de chaque site. Quelle est l'origine physique de ce phénomène ? Le processus n'étant observable que sur des échantillons de concentration élevée, nous supposons qu'il est causé par des transferts vibrationnels (V-V) entre molécules piégées de la même manière que pour $\text{W}(\text{CO})_6$ (cf. section 4.2.6). Dans cette théorie, le temps T_d de diffusion spectrale est lié au temps caractéristique de transferts vibrationnels T^{vv} par l'expression : $T^{vv} = T_d^2 / T$ [92]. Nous avons déterminé une valeur de $T^{vv} = 240$ ps. Nous n'avons pas observé de diffusion spectrale dans les échantillons de $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{N}_2$ de type 2. Disons plutôt que nous n'avons pas eu besoin d'invoquer ce processus pour modéliser les signaux obtenus. Nous n'en avons pas non plus observé en matrice d'argon même sur des échantillons beaucoup plus concentrés. Faisons alors un petit calcul d'ordre de grandeur. D'après l'expression 4.5, ce temps T^{vv} est proportionnel à l'inverse de la concentration, à la largeur de la distribution inhomogène et à une fonction qui dépend du rapport ξ entre la largeur homogène et la largeur inhomogène [92] :

$$T^{vv} \propto \frac{\gamma_{inhomo} f(\xi)}{c^2} \quad (5.3)$$

Nous avons regroupé dans le tableau 5.4 les paramètres intervenant dans l'expression 5.3 pour les trois types d'échantillons obtenus. Notons que les valeurs de γ_{inhomo} correspondent à la différence entre la largeur spectrale typique des raies (individuelles) et la largeur homogène déduite de T_2 . La valeur de T^{vv} pour les échantillons de type 1 dans l'azote a été déterminée à partir de l'analyse de la section 5.2.3.2. Les temps pour les

5.4. DISCUSSION

	N ₂ , type 1	N ₂ , type 2	Ar
c	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}
γ_{inhomo} (cm ⁻¹)	3	0,1	10
ξ	0,1	4	10^{-2}
$f(\xi)$	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$
T ^{vv}	240 ps	4 ns	4 ns

TABLE 5.4 – Paramètres permettant de calculer les temps de transferts vibrationnels de Fe(CO)₅ en matrice d’azote et d’argon.

autres échantillons ont été déterminés par proportionnalité. Ces temps pour les échantillons de type 2 dans l’azote ou en matrice d’argon sont trop longs pour pouvoir être observés.

Remarquons également que la diffusion spectrale est un processus qui ne peut se manifester que par l’existence d’une distribution inhomogène. Pour les échantillons de type 2 dans l’azote, l’élargissement spectral est fortement homogène ; il y a peut être de la diffusion spectrale au sein de chaque bande mais il est impossible de l’observer.

5.4.5 Limites de notre modèle, nécessité de la spectroscopie multidimensionnelle

Une analyse par spectroscopie multi-dimensionnelle apporterait beaucoup d’informations sur la dynamique à l’état vibrationnellement excité de Fe(CO)₅. Le modèle que nous avons développé dans la section théorique donne une expression de la polarisation non-linéaire comme une fonction des temps τ , T et t . En réalisant une double transformée de Fourier selon les temps τ et t (expression 2.43), on peut construire un spectre simulé à deux dimensions du système. En ordonnée, la fréquence ω_τ correspond à la TF selon le temps τ ; elle indique ainsi l’évolution des cohérences excitées par la première impulsion. En abscisse, la fréquence ω_t correspond à la TF selon le temps t ; elle indique ainsi l’évolution des cohérences excitées par la troisième impulsion. L’évolution selon le temps T s’effectue en comparant des spectres 2D enregistrés pour plusieurs valeurs de T . A partir de notre expression 2.39 de $P^{(3)}(\tau, T, t)$, nous avons simulé un spectre 2D de Fe(CO)₅ en matrice d’azote. La figure 5.21 représente une simulation d’un spectre 2D pour un seul site cristallographique (le site A) en matrice d’azote. Cette simulation a été réalisée en s’inspirant des programmes Matlab proposés dans le livre de Peter Hamm et Martin

5.4. DISCUSSION

Zanni [11]. Les paramètres sont identiques à ceux de la figure 5.6 à l'exception du temps T que nous avons fixé à 0 ps. Le spectre d'absorption "linéaire" peut être retrouvé en prenant la diagonale du spectre.

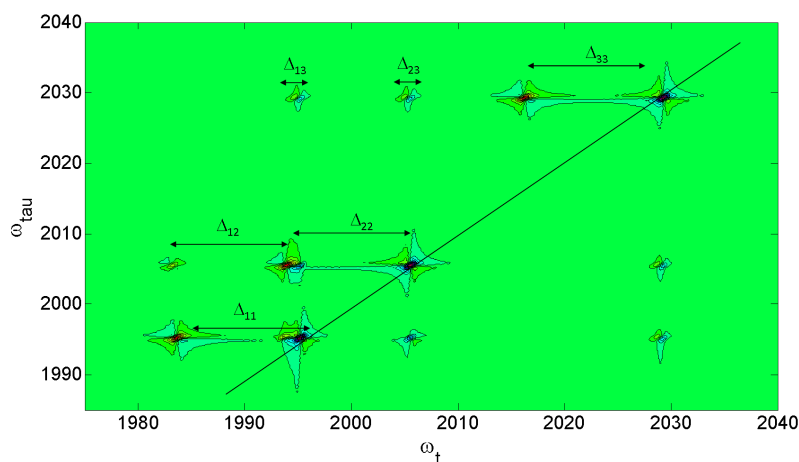


FIGURE 5.21 – **Simulation d'un spectre bi-dimensionnel "rephasant" de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en matrice d'azote à 20 K pour un seul site (A).** - Nous avons utilisé le modèle de la section 5.2.3.1. Par souci pédagogique, cette simulation ne prend en compte qu'un seul site dans la matrice. Le temps T a été fixé à $T=0$ ps. La diagonale correspond au spectre d'absorption linéaire. Nous avons représenté les décalages anharmoniques. Les valeurs sont celles utilisées pour la figure 5.6.

Nous avons indiqué les décalages anharmoniques diagonaux et non diagonaux. Rappelons que pour modéliser les signaux d'échos de photons, nous avons choisi des valeurs mesurées dans sur les échantillons de type 1 (très concentrés) pour les décalages Δ_{ii} ($i=1,2,3$) et $\Delta_{13}=\Delta_{23}$. En revanche, pour ce qui est de Δ_{12} , nous avons supposé une valeur de 12 cm^{-1} mais celle-ci influe peu sur la modélisation des signaux d'échos de photons. Un spectre 2D expérimental permettrait de connaître cette valeur avec précision.

Sur la figure 5.22, nous avons considéré les deux sites A et B. Pour $T=0$ ps, on remarque que les modes n'appartenant pas à la même famille de molécules ne présentent pas de couplage. La présence ou non de couplages non diagonaux est ainsi un bon moyen de distinguer les interférences de polarisations des battements quantiques. Lorsque $T=160$ ps, l'allure du spectre est différente. A cause d'un temps T_1 relativement court, les pics correspondant aux chemins F_3 et F_5 disparaissent.

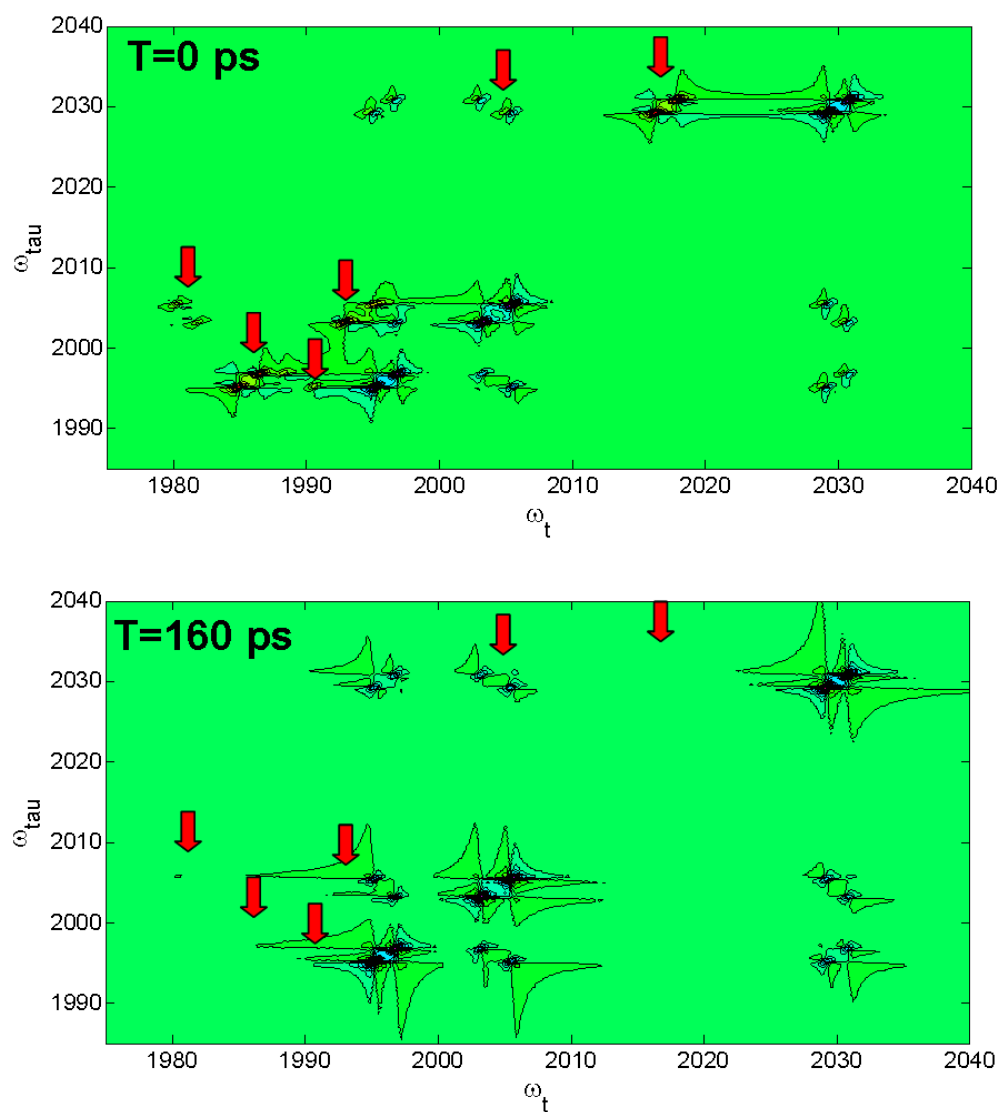


FIGURE 5.22 – Simulation d'un spectre bi-dimensionnel de Fe(CO)_5 en matrice d'azote à 20 K pour les deux sites A et B. - Nous n'avons pas représenté le site C. En haut, $T=0$ ps ; en bas, $T=160$ ps. Les flèches rouges indiquent les pics qui disparaissent lorsque le temps T augmente.

5.4.6 Conclusion : $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en matrice cryogénique

En isolant $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en matrice d'argon et d'azote, nous avons montré que la molécule pouvait être piégée dans différentes familles de sites conduisant à une éventuelle levée de dégénérescence du mode E' . La nature de l'élargissement spectral dépend de la famille de sites considérée ; certaines bandes sont fortement inhomogènes, d'autres sont quasiment homogènes. Les signaux d'échos de photons stimulés $S(\tau)$ permettent de bien caractériser les familles de sites et portent la signature d'une dynamique de la molécule à l'état vibrationnellement excité. Cette dynamique est corrélée à une évolution en deux temps des signaux $S(T)$. Nous avons interprété cette dynamique par une relaxation des populations en deux étapes. Il est toutefois probable que cette interprétation ne soit pas unique et qu'il faille invoquer un changement de géométrie de la molécule pendant le temps T pour modéliser cette évolution. Cette dernière hypothèse nous semble peu probable en matrice cryogénique mais nos signaux ne permettent pas de faire la distinction entre les deux phénomènes. Un dispositif de spectroscopie bi-dimensionnelle fournira une meilleure compréhension de la dynamique de la molécule. Nous nous sommes également intéressés à l'influence de la concentration en molécules piégées. Une plus forte concentration a pour conséquences d'élargir le spectre d'absorption et d'engendrer en matrice d'azote de la diffusion spectrale par transferts vibrationnels. Tous les résultats présentés dans ce chapitre feront l'objet d'une publication (en préparation) après avoir effectué quelques expériences complémentaires en matrice d'argon.

Chapitre 6

Photochimie du glycolaldéhyde piégé en matrice cryogénique

6.1 Problématique

Comme je l'ai déjà mentionné dans la section 1, un des premiers objectifs de mon travail de thèse était d'étudier la dynamique vibrationnelle du glycolaldéhyde (GA dans la suite du manuscrit) piégé en matrice cryogénique. En parallèle de la mise en place du dispositif expérimental dédié à l'enregistrement des échos de photons, j'ai participé à des expériences de photochimie par excitation ultraviolette dans le but de mieux connaître cette molécule. Le GA est une des plus petites molécules contenant une liaison hydrogène (liaison H dans la suite) intramoléculaire. Sa formule brute est $C_2H_4O_2$ (formule semi-développée : $HOCH_2COH$). C'est donc un isomère de l'acide acétique (CH_3COOH) et du méthanoate de méthyle (CH_3OCOH). Toutefois, elle contient un groupement hydroxyle et un groupement aldéhyde ce qui lui vaut souvent le nom de " plus petit sucre " [126]¹. C'est donc un "système modèle" dont l'étude peut être intéressante pour la chimie du vivant. D'autre part, cette molécule a été détectée dans le milieu interstellaire, dans le nuage interstellaire Sagittarius B2(N) [126]. De nombreux travaux visant l'exobiologie portent alors sur les mécanismes réactionnels et les conditions propices à sa synthèse. Enfin, la molécule de GA intéresse particulièrement les physico-chimistes de l'atmosphère [127] car elle fait partie des produits formés à partir de l'oxydation de composés organiques volatiles. Elle a de plus été identifiée comme un des produits de combustion de biomasse.

1. On peut définir un sucre comme une molécule de formule brute $C_nH_{2n}O_n$ pour $n > 3$ et comprenant un groupe hydroxyle et un groupe carbonyle

Plusieurs travaux menés en phase gazeuse se sont intéressés à la photochimie par irradiation UV de la molécule [127; 128; 129]. Les auteurs ont identifié plusieurs chemins de réaction menant à la dissociation de la molécule. Nous verrons qu'une étude en matrice cryogénique apporte des informations complémentaires à ces études.

Les questions concernant le GA relatives à mon travail de thèse restent assez fondamentales. L'idée première était d'examiner la dynamique vibrationnelle d'un système contenant une liaison H intramoléculaire. Ce type de liaison est en effet connu pour être une cause importante du déphasage vibrationnel [52; 53]. De plus, il peut y avoir une influence sur les couplages entre les différents modes de vibration via cette liaison H. Le GA présente quatre isomères de conformation stables (que nous appellerons conformères dans la suite) que nous avons représenté sur la figure 6.1. La forme fermée, CC (pour *Cis* *Cis*²) est la plus stable car elle est la seule présentant la liaison H intramoléculaire. Les autres formes sont dites ouvertes à cause de l'absence de la liaison H intramoléculaire. Leur énergie est supérieure à celle de la forme CC. Par des calculs ab-initio (*MP2*) et DFT menés au laboratoire (par Wutharath Chin), et en accord avec les travaux antérieurs [130; 131; 132; 133], on trouve que les isomères TG (*Trans-Gauche*) et TT (*Trans-Trans*) sont quasiment isoénergétiques ; leur énergie est de $\approx +14,8$ kJ/mol au dessus de celle de la forme CC. Elles ne diffèrent que par l'orientation du groupe hydroxyle qui est dans le plan pour TT et hors plan pour TG. L'énergie de la forme CT (*Cis-Trans*) est la plus élevée : $\approx +21,7$ kJ/mol au dessus de celle de la forme CC.

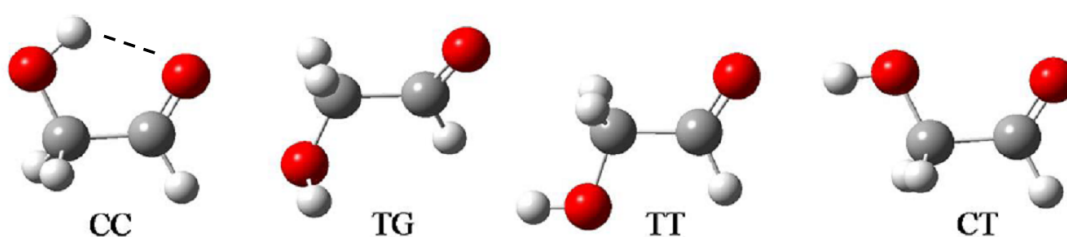


FIGURE 6.1 – **Représentation des quatre conformères stables du GA.** - Les atomes de carbone sont en gris, les hydrogènes en blanc et les oxygènes en rouge. La liaison H de la forme CC est représentée en pointillé.

Nous envisageons de comparer la dynamique vibrationnelle de la forme fermée CC et d'une forme ouverte (TT ou TG). En particulier, l'étude comparée des modes impli-

2. Les dénominations *Cis* et *Trans* se réfèrent aux orientations des dièdres COH et CCO

qués dans la liaison H serait très intéressante pour examiner les couplages induits par la présence d'une liaison H intramoléculaire. En phase gazeuse, seule l'espèce la plus stable (CC) a été observée. Aspiala et al. [130] ont montré qu'il était possible d'isomériser cette espèce et de la stabiliser en matrice cryogénique de gaz rare (Ar, Kr et Xe). Ils ont pour cela utilisé une source infrarouge large bande. Des travaux préliminaires menés à l'ISMO ont montré qu'une telle isomérisation était possible par excitation vibrationnelle (infrarouge) résonnante et sélective pourvu que l'énergie d'excitation soit supérieure à la barrière d'isomérisation (calculée à 1895 cm^{-1} [131]). Ma participation à ce travail a consisté à mettre en œuvre une méthode pour produire le conformère TT du GA par irradiation UV et à caractériser les produits formés suite à une irradiation UV.

6.2 Irradiation UV à 266 nm

6.2.1 Dispositif expérimental

Dans ces expériences, nous avons utilisé un cryostat à circulation d'Hélium à cycle fermé équipé d'un compresseur. Les matrices ont été déposées sur une fenêtre de ZnSe, matériau transparent dans l'infrarouge, refroidie à une température d'environ 20 K. Le glycolaldéhyde se présente comme une poudre formée de cristaux de dimères covalents. Pour obtenir la forme monomère, il faut chauffer cette poudre à une température de 60°C . Une fois évaporé, le GA est entraîné par le gaz porteur vers la fenêtre de dépôt refroidie sur laquelle la matrice se condense. Les échantillons sont caractérisés par spectroscopie IR à transformée de Fourier grâce à un spectromètre commercial modèle Nicolet 670/870. Les spectres ont été enregistrés à une limite de résolution spectrale de $0,25\text{ cm}^{-1}$ entre 600 et 5000 cm^{-1} ; les spectres sont moyennés sur 200 balayages afin d'optimiser le rapport signal sur bruit. La source infrarouge large bande est un glowbar et le signal est détecté par un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide. Typiquement, le rapport invité/hôte est de l'ordre de 1.10^{-3} . Ma participation à ces travaux n'a concerné que les matrices d'azote et d'argon. D'autres études ont été menées en matrices de néon et de para-hydrogène afin d'examiner les effets de matrice. La source d'irradiation ultraviolette est un laser Nd : Yag quadruplé émettant des impulsions nanosecondes à une longueur d'onde de 266 nm, à un taux de répétition de 10 Hz et à une énergie par impulsion entre 5 et 10 mJ.

6.2.2 Spectroscopie d'absorption

Une fois la matrice préparée, nous la caractérisons par spectroscopie infrarouge. On se référera par exemple aux articles de Senent et al. [131] ou de Ceperkus et al. [134] pour une analyse détaillée de la spectroscopie du GA. Remarquons que lors de la préparation de l'échantillon, il est possible de former des dimères non-covalents de GA (liés par liaisons H intermoléculaires) ou des agrégats. Cela entraîne des bandes larges gênantes pour l'analyse spectroscopique. Nous avons optimisé les conditions expérimentales (température de dépôt, température de chauffage du GA, vitesse de dépôt, etc.) afin de s'affranchir au mieux de la présence de ces bandes larges. Nous présentons sur la figure 6.2 le spectre d'absorption de la forme CC de la molécule pour quatre modes de vibration caractéristiques en matrices d'argon et d'azote. Ces modes sont par ordre croissant d'énergie le mode d'élongation C-O ν_{C-O} (proche du groupement hydroxyle), le mode de pliage du groupement OH δ_{C-OH} , le mode de pliage de la liaison C-H $\delta_{HC=O}$ et le mode d'élongation de la liaison OH, ν_{OH} . On remarquera qu'il n'y a pas de fort décalage spectral entre les deux matrices étudiées. On remarquera aussi que certaines bandes sont structurées ; ce phénomène est dû à des effets de sites. Nous commenterons les largeurs spectrales au paragraphe 6.3. Le tableau 6.1 donne les fréquences expérimentales et calculées des principaux modes de vibration du GA en matrice d'azote et d'argon. En matrice d'argon, les fréquences avaient déjà été relevées par notre groupe dans la référence [134]. Les fréquences théoriques sont tirées des travaux de calculs de fréquences anharmoniques de Carbonnière et al [133]³.

Excepté pour le mode ν_{O-H} , l'accord théorie-expérience est plutôt bon ; la différence entre les fréquences expérimentales et théoriques est inférieure à 10 cm^{-1} . Pour le mode ν_{O-H} , en revanche, cette différence est supérieure à 150 cm^{-1} . Ceci est dû au fait que d'une part la liaison OH est fortement anharmonique. D'autre part, les calculs ab-initio ne reproduisent pas très bien l'influence de la liaison H sur la fréquence du mode ν_{O-H} .

Comme en phase gazeuse et conformément aux travaux d'Aspiala et al. [130], seule la forme CC est présente après la préparation de l'échantillon en matrice d'argon. En matrice d'azote, quelques traces des conformères TT et de TG ont été observées. Lundell et al. [135] ont montré qu'il existait une interaction particulière entre l'acide formique et le moment quadripolaire de l'azote. Par analogie, nous supposons que la stabilisation

3. Méthode CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d,p) hybrid quartic force field

Mode	Exp N ₂	Exp Ar	Th
ν_{O-H}	3532	3551	3719,9
		3542	
$\nu_{C=O}$	1753,7	3535	1761
		1746,5	
δ_{CH}	1369,9	1365,6	1363
		1363,3	
δ_{OH}	1276,8	1267,8	1273
ν_{C-O}	1110,1	1110	1120
ν_{C-C}	867,6	1108	865
		858,3	
		855,9	

TABLE 6.1 – Fréquences de vibration de la forme CC du GA. Valeurs expérimentales (en cm^{-1}) en matrice d'argon [134] et d'azote. Valeurs théoriques d'après Carbonnière et al. [133].

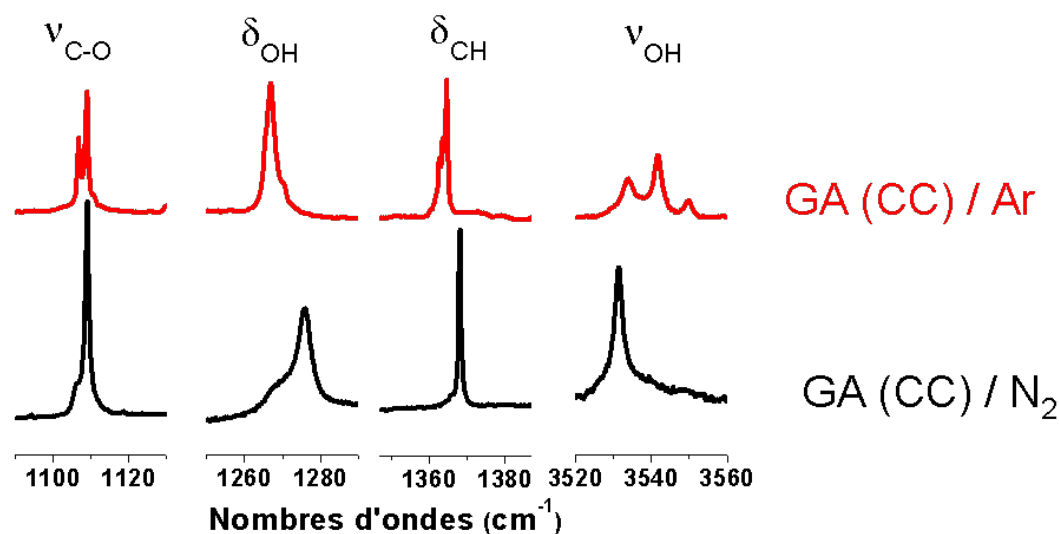


FIGURE 6.2 – Spectres d'absorption infrarouge de la forme CC du GA en matrices d'argon et d'azote. - Nous avons représenté quatre bandes caractéristiques : ν_{C-O} , δ_{OH} , δ_{CH} et ν_{OH} .

des conformères TT et TG au dépôt s'explique par cette interaction entre le groupement hydroxyle et le moment quadripolaire de l'azote dès le dépôt. Le spectre d'absorption électronique de la forme CC du GA a été mesuré en phase gazeuse [129; 128], et en matrice cryogénique au laboratoire. Le spectre diffère peu selon les environnements. En matrice, le spectre consiste en une bande centrée sur 270 nm ($\approx 4,6$ eV) et de largeur à mi-hauteur ≈ 40 nm. Cette bande correspond à la transition électronique $S_0 \rightarrow S_1$ (états singulets). Nous avons donc utilisé pour l'excitation électronique un laser émettant à 266 nm afin d'être pleinement résonnant avec cette bande d'absorption.

6.2.3 Identification des produits d'irradiation

L'évolution des espèces présentes dans l'échantillon après irradiation UV est suivie par spectroscopie infrarouge. La figure 6.3 présente des spectres de différence après 7 minutes (puis 90 minutes) d'irradiation en matrice d'azote. On observe une diminution de l'intensité des bandes du conformère CC du GA (bandes négatives) en concomitance avec l'apparition d'autres bandes (bandes positives). Certaines de ces bandes ont été attribuées au conformère TT (plus TG en matrice d'azote) du GA. Le tableau 6.2 donne les fréquences expérimentales en matrice d'azote et d'argon et calculées de la forme TT du GA. Les fréquences de la forme TG sont assez proches de la forme TT. Elles diffèrent principalement par la fréquence du mode ν_{O-H} à cause de l'orientation différente de la liaison O-H. En matrice d'azote, ν_{O-H} (TT)= 3668 cm^{-1} et ν_{O-H} (TG)= 3644 cm^{-1} . Remarquons que les bandes de vibration des deux formes CC et TT sont plus fines que l'écart spectral entre les bandes. Il est donc facile de séparer spectralement les bandes associées aux deux espèces.

On remarquera que de par l'absence de liaison H intramoléculaire, l'accord théorie-expérience pour le mode ν_{O-H} est meilleur pour la forme TT (différence $\approx 70\text{ cm}^{-1}$) que pour la forme CC. De plus, la fréquence est à plus haute énergie, la liaison H ayant tendance à abaisser la fréquence de vibration ν_{OH} .

D'autres bandes révèlent l'apparition de fragments moléculaires (figure 6.3). L'irradiation UV a donc un double effet : l'isomérisation de la forme CC du GA et la fragmentation du GA sans savoir a priori quelle est la forme du GA qui donne lieu aux fragments. Les fragments formés sont le monoxyde de carbone CO et le méthanol CH_3OH . Ces deux molécules apparaissent soit isolées soit sous la forme d'un complexe $\text{CO}(\text{CH}_3\text{OH})$. Le ta-

6.2. IRRADIATION UV À 266 NM

Mode	Exp N ₂	Exp Ar	Théo
ν_{O-H}	3668	3668	3740
$\nu_{C=O}$	1753,5	1750,7	1770
δ_{CH}	1352	1350,4	1354
δ_{OH}	1217	1203	1203
ν_{C-O}	1078	1068,4	1083
		1069,7	
ν_{C-C}	1010	998,8	994

TABLE 6.2 – Fréquences de vibration de la forme TT du GA. Valeurs expérimentales (en cm^{-1}) en matrice d'argon et d'azote. Valeurs théoriques d'après Carbonnière et al. [133]

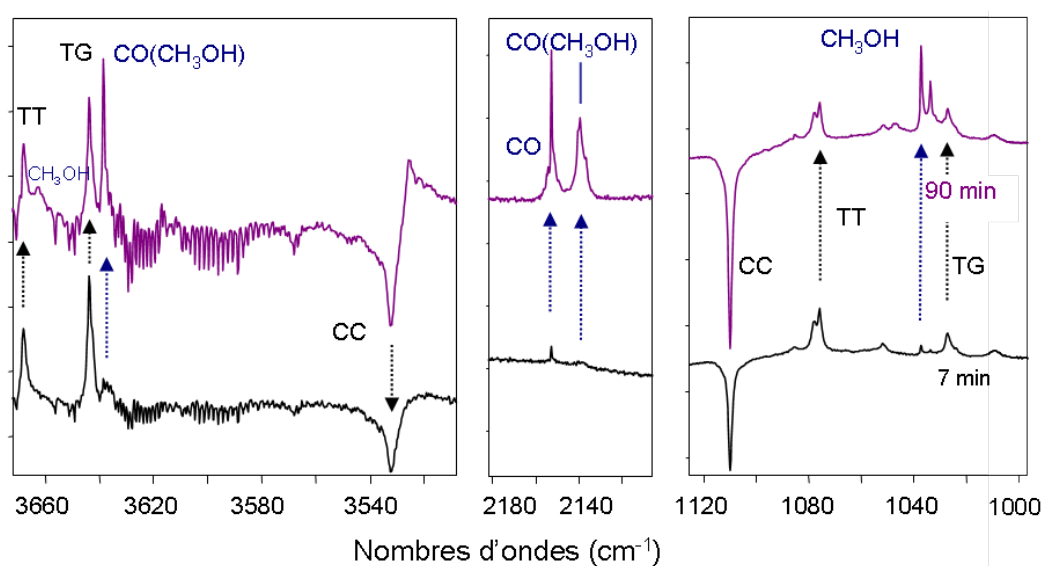


FIGURE 6.3 – Spectres de différence après 7 et 90 minutes d'irradiation à 266 nm en matrice d'azote. - On note un dépeuplement des bandes du GA(CC) et une augmentation de l'intensité des bandes attribuée à la forme GA (TT et TG dans N_2). L'apparition de bandes attribuées au CO, au CH_3OH et au complexe $\text{CO}(\text{CH}_3\text{OH})$ résultent d'une fragmentation du glycolaldéhyde.

6.2. IRRADIATION UV À 266 NM

Matrice	Espèce	Mode	Fréquences expérimentales (cm ⁻¹)	Travaux antérieurs
Ar	CO	$\nu_{C=O}$	2138,47	2138,6 [136]
	CH ₃ OH	ν_{C-O}	1033,7	1033,9 [137]
		ν_{O-H}	3667	3667 [137]
	CO(CH ₃ OH)	$\nu_{C=O}$	2148,6	2148 [138]
		ν_{C-O}	1039,4	1040 [139]
		ν_{O-H}	3649	3649 [139]
N ₂	CO	$\nu_{C=O}$	2139,7	2139,5 [40]
	CH ₃ OH	ν_{C-O}	1033,7	1033,5 [137]
		ν_{O-H}	3664	3660 [137]
	CO(CH ₃ OH)	$\nu_{C=O}$	2152,9	no
		ν_{C-O}	1037,2	no
		ν_{O-H}	3638,6	no

TABLE 6.3 – Fréquences de vibration des fragments observés après irradiation à 266 nm. Certains ont déjà été observés dans des travaux antérieurs. Le complexe CH₃OH(CO)/N₂ n'avait jamais été observé précédemment (no).

bleau 6.3 donne les fréquences de vibration des modes ν_{C-O} , $\nu_{C=O}$ et ν_{OH} des différents fragments observés en matrice d'argon et d'azote.

6.2.4 Analyse par une étude cinétique

Nous avons réalisé une étude cinétique quantitative dans le but d'apporter des éléments de réponse sur l'origine des fragments. Nous avons enregistré des spectres d'absorption infrarouge pour différents temps d'irradiation UV. En mesurant l'intensité intégrée des bandes d'absorption, il est possible de connaître à chaque instant la concentration des espèces présentes dans le système (voir la figure 6.4). Pour le GA, nous avons choisi d'examiner la bande associée au mode d'élongation C-O (à 1110 cm⁻¹ pour la forme CC et à 1066 cm⁻¹ pour la forme TT) afin de suivre l'évolution de la concentration. Les coefficients d'extinction molaire (ou intensité d'absorption) des bandes des espèces présentes dans le système nécessitent d'être connues. Le coefficient d'absorption α_{CC} de la bande ν_{C-O} de la forme CC du GA a été mesuré en phase gazeuse [140]. Pour connaître celui associé à la même bande du conformère TT, des expériences préliminaires d'excitation vibrationnelle par irradiation infrarouge sélective ont été réalisées. Un rapport $\frac{\alpha_{TT}}{\alpha_{CC}}$ égal à 0,87 a été déterminé. Cette valeur est cohérente avec les calculs ab-initio de Carbonnière

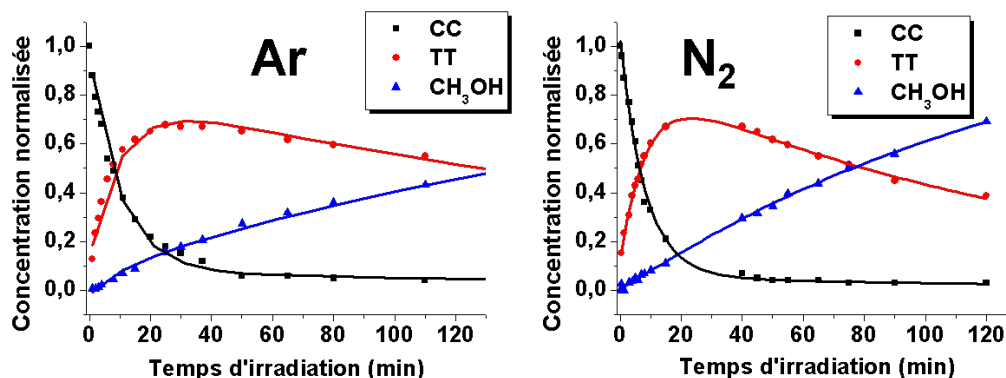
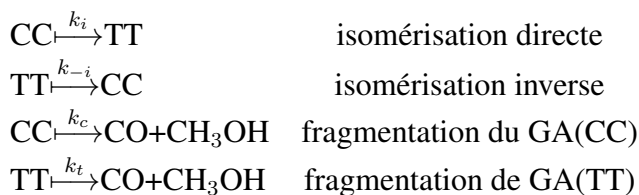


FIGURE 6.4 – Evolution des concentrations des différentes espèces en fonction du temps d'irradiation en matrice d'argon et d'azote. - En noir : GA(CC). En rouge GA(TT). En bleu, les fragments. Les données sont ajustées par l'expression 6.2.

et al. [133] qui ont calculé un rapport d'intensité de 0,78. D'après la figure 6.4, lors de l'irradiation UV, la concentration en GA (CC) diminue au cours du temps et celle des fragments augmente continûment. Quant à la concentration de GA (TT), elle augmente dans un premier temps, puis diminue. L'analyse cinétique passe donc par l'analyse des courbes d'évolution des concentrations des différentes espèces au cours du temps (voir la figure 6.4). Afin de quantifier les mécanismes de réaction et de proposer un modèle analytique de ces données cinétiques, nous introduisons les constantes de réaction k_i et k_{-i} respectivement associées à l'isomérisation directe (CC→TT) et inverse (TT→CC) ainsi que les constantes k_c et k_t respectivement associées à la fragmentation des formes CC et TT (ou TG) du GA. Les quatre processus élémentaires mis en jeu lors de l'irradiation UV du GA sont :



A partir de ce modèle, on en déduit les équations cinétiques sur l'évolution des concentrations C_{CC} , C_{TT} et C_{frag} respectivement du GA(CC), du GA(TT) et des fragments.

$$\begin{aligned}
\frac{dC_{CC}}{dt} &= -(k_i + k_c)C_{CC} + k_{-i}C_{TT} \\
\frac{dC_{TT}}{dt} &= -(k_{-i} + k_t)C_{TT} + k_iC_{CC} \\
\frac{dC_{frag}}{dt} &= k_cC_{CC} + k_tC_{TT}
\end{aligned} \tag{6.1}$$

Les deux premières équations conduisent à un système de deux équations différentielles couplées. La résolution de ces équations mène à l'expression de la concentration de chaque espèce i selon l'équation :

$$C_i(t) = A_{1i}e^{-k_+t} + A_{2i}e^{-k_-t} + A_{3i} \tag{6.2}$$

Un ajustement des données expérimentales permet de connaître les paramètres de cette équation. Les constantes k_+ et k_- sont communes à toutes les espèces et dépendent des constantes de réaction. En insérant l'expression 6.2 de la concentration dans le système d'équations différentielles 6.1, on trouve un lien entre les constantes de réaction et k_+ et k_- . En introduisant les grandeurs $\lambda_c = \frac{A_{11}}{C_{CC}(0)}$ et $\lambda_t = \frac{A_{21}}{C_{CC}(0)}$, on obtient :

$$\begin{aligned}
k_i &= -\lambda_t(k_+ - k_-) \\
k_c &= -\lambda_c k_+ + (1 - \lambda_c)k_- + \lambda_t(k_+ - k_-) \\
k_{-i} &= -\lambda_c \frac{1 - \lambda_c}{\lambda_t}(k_+ - k_-) \\
k_t &= k_+ + (k_+ - k_-)\lambda_c \left(\frac{1 - \lambda_c}{\lambda_t} - 1 \right)
\end{aligned} \tag{6.3}$$

L'analyse des données expérimentales obtenues en matrices d'argon et d'azote nous a permis de déterminer les quatre constantes k_i , k_{-i} , k_c et k_t . Les rapports entre ces constantes conduisent aux observations suivantes⁴ :

- Les résultats sont globalement identiques pour les deux matrices étudiées.
- Le rapport $\frac{k_i}{k_c}$ est toujours très grand (30 pour l'argon et 10 pour l'azote). Le processus d'isomérisation de la forme CC du GA est donc plus efficace que la fragmentation.

4. Les valeurs "absolue" de ces constantes ne présentent pas un grand intérêt car elles dépendent des conditions expérimentales.

- Le rapport $\frac{k_i}{k_{-i}}$ est également grand (10 dans l'argon et 20 dans l'azote). Le processus d'isomérisation directe est ainsi plus efficace que le processus inverse. Cela peut s'expliquer par le fait que le spectre d'absorption électronique de la forme TT est décalé vers les basses énergies par rapport à celui de la forme CC ; son maximum d'absorption est à 300 nm. Le laser à 266 nm excite donc plus efficacement la forme CC que la forme TT.
- Les fragments apparaissent dès le début des irradiations et les constantes k_c et k_t sont très proches. Cela signifie que les fragments proviennent à la fois de la forme CC et de la forme TT du GA.

6.2.5 Conclusion

L'observation des deux phénomènes, isomérisation et fragmentation amène à s'interroger sur les mécanismes réactionnels à la suite d'une excitation UV. Les études en phase gazeuse et les travaux théoriques de Cui et al. [132] montrent que le chemin de fragmentation le plus probable est la rupture de la liaison C-C menant à la voie radicalaire $\text{GA} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{COH}$. Ces radicaux n'ont pas été observés en matrice d'argon et d'azote ; il semblerait qu'ils se recombinent alors pour former les fragments moléculaires CO et CH_3OH . Je voudrais tout de même remarquer que le fragment HCO a été observé par notre groupe en matrice de para-hydrogène après fragmentation du GA ; l'effet de cage étant plus faible dans cet environnement, la recombinaison en fragments moléculaires est moins efficace. Il existe d'autres chemins de fragmentation moins probables. En particulier, Zhu et al. [128] suggère que le GA peut se fragmenter pour donner "directement" les fragments moléculaires observés. Il y a donc peut-être plusieurs voies de fragmentation possibles qui sont en compétition : la voie radicalaire et la voie moléculaire. Pour l'isomérisation, il y a plusieurs possibilités. Elle peut s'effectuer directement (sans fragmentation) ou par la recombinaison de fragments. Notre équipe est en collaboration avec R. Pollet⁵ qui a effectué des calculs d'état excité afin de caractériser les mécanismes d'isomérisation. Il a ainsi montré que lorsque la molécule était à l'état électronique excité singulet S_1 , l'isomérisation de la forme CC vers une forme ouverte pouvait s'effectuer sans barrière. D'autre part Cui et al [132] ont montré qu'il y avait une forte probabilité d'avoir un croisement inter-systèmes amenant S_1 vers l'état triplet T_1 . Dans ce cas là, l'isomérisation ne

5. DSM IRAMIS SIS2M CEA CNRS

se ferait pas à partir de l'état S_1 mais à partir de l'état T_1 . Des travaux sont en cours pour savoir quel est le processus le plus favorable.

Un article mettant en parallèle les résultats expérimentaux dans différentes matrices et ces calculs théoriques est en préparation.

6.3 Projet : expériences de dynamique vibrationnelle sur le glycolaldéhyde

L'analyse des spectres d'absorption peut donner une première idée de l'influence de la liaison H sur la dynamique vibrationnelle. Comparons la largeur spectrale d'une bande associée à un mode impliqué dans la liaison H et peu impliqué dans la liaison H. Sur la forme CC du GA, la figure 6.2 montre que la largeur spectrale de la bande δ_{OH} ($\approx 8 \text{ cm}^{-1}$ dans N_2) est plus grande que celle de la bande δ_{CH} ($\approx 1,5 \text{ cm}^{-1}$ dans N_2) dont les atomes impliqués dans cette vibration sont assez éloignés de la liaison H. De plus, la bande ν_{OH} est plus fine pour les formes ouvertes TT et TG que pour la forme CC (voir la figure 6.3). Il y a donc un élargissement spectral causé par la liaison H. Il s'agit à présent de caractériser cet élargissement par des études de spectroscopie non-linéaire. Quelle est la nature de l'élargissement spectral ? Le déphasage est-il pur ou dominé par la relaxation des populations ? Quels sont les couplages entre les différents modes de vibration ? Mentionnons l'existence de travaux théoriques de simulation de spectres infrarouges bi-dimensionnels du glycolaldéhyde [141].

Quelques expériences préliminaires d'échos de photons ont été réalisées avant mon arrivée dans l'équipe avec le laser à électron libre CLIO. Ces travaux laissent supposer que la dynamique est très courte (subpicoseconde). Dans le dispositif avec lequel j'ai travaillé pendant ma thèse, nous avons essayé d'obtenir des échos de photons sur la molécule de GA (CC) isolée en matrice d'azote. Nous avons choisi de sonder le mode d'élongation $C=O$ autour de 1750 cm^{-1} . Comme cette fréquence se situe dans une importante zone d'absorption de l'eau atmosphérique, un système de purge à l'air sec a été mis en place sur l'OPA et le chemin optique (à l'exception du chemin autour du cryostat). Malgré ce système, nous n'avons pas réussi à obtenir de signal. Il faut ici remarquer que les ordres de grandeur des moments dipolaires de transition du GA sont environ 10 fois plus faibles que pour le $W(CO)_6$. D'après la relation 2.23, le signal d'écho de photons est proportionnel

à la puissance 8 du moment dipolaire de transition et au carré de la concentration. Si on choisit la concentration en GA de sorte que la densité optique mesurée sur les spectres d'absorption soit identique à celle de $\text{W}(\text{CO})_6$, il faut typiquement que la concentration en GA soit environ 100 fois supérieure à celle de $\text{W}(\text{CO})_6$. En se basant seulement sur ces paramètres, le signal d'échos de photons du GA devrait donc être 10000 fois plus faible que pour $\text{W}(\text{CO})_6$! Ce calcul est certes assez grossier mais il montre bien à quel point la détection quadratique du signal d'écho de photons est difficile. Rappelons que le signal d'écho issu d'une détection quadratique est proportionnel à la puissance 8 du moment dipolaire de transition ($S(\tau, T) \propto |\mu|^8$). Lors d'une détection hétérodyne, par l'utilisation d'un faisceau de référence, on montre que le signal est seulement proportionnel à $|\mu|^4$ [11]. Grâce à ce gigantesque gain de sensibilité, notre calcul d'ordre de grandeur montre que le rapport entre les signaux obtenus sur les deux molécules (avec GA 100 fois plus concentré que $\text{W}(\text{CO})_6$) ne serait plus de 10000 mais de 100. La mise en place d'un dispositif de spectroscopie bi-dimensionnelle permettra donc d'améliorer la sensibilité de détection de notre dispositif.

6.3. PROJET : EXPÉRIENCES DE DYNAMIQUE VIBRATIONNELLE SUR LE GLYCOLALDÉHYDE

Conclusion

L'objectif de mon travail de thèse était d'examiner la dynamique vibrationnelle de deux métaux-carbonyles piégés en matrice cryogénique : le tungstène-hexacarbonyle $\text{W}(\text{CO})_6$ et le fer-pentacarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$. J'ai pour cela contribué à la mise en place d'un dispositif expérimental pour l'acquisition de signaux d'échos de photons infrarouges à l'échelle temporelle femtoseconde.

Nous avons dans un premier temps réalisé l'étude de la dynamique vibrationnelle de $\text{W}(\text{CO})_6$ dans plusieurs environnements cryogéniques : N_2 , CH_4 , CD_4 , Kr et CF_4 . Grâce à son importante réponse infrarouge et à la triple dégénérescence du mode d'élongation CO, $\text{W}(\text{CO})_6$ est un excellent système pour sonder l'environnement local. Les échos de photons infrarouges permettent de caractériser les mécanismes de relaxation et de déphasage vibrationnel. Dans toutes les matrices étudiées, nous avons montré que la relaxation vibrationnelle de $\text{W}(\text{CO})_6$ s'effectuait en deux étapes : une première étape correspondant à la relaxation de l'état excité par transferts intramoléculaires suivie d'une seconde correspondant à une très lente repopulation de l'état fondamental. Ce phénomène semble spécifique aux matrices cryogéniques comme le montre la comparaison avec d'autres types d'environnement. Les échos de photons présentent également l'avantage de pouvoir séparer les contributions inhomogènes et homogènes de l'élargissement spectral. Nous avons d'une part examiné les interactions statiques en caractérisant la contribution inhomogène ainsi que les effets de sites. Dans toutes les matrices étudiées de réseau cfc, les échantillons comportent au moins deux familles de sites de symétries O_h et D_{2h} (ou D_{4h}). D'autre part, l'analyse des mécanismes responsables du déphasage (ou de l'élargissement homogène) nous a permis de caractériser les interactions dynamiques entre l'impureté piégée et le réseau. Nous avons ainsi mis en évidence un comportement particulier des matrices moléculaires par rapport aux matrices atomiques constituées de gaz rares (par exemple le krypton). Les matrices moléculaires présentent des phonons spécifiques associés aux

mouvements propres des constituants du réseau. Le déphasage étant lié aux nombres de phonons dans le cristal, des études en température nous ont permis de mettre en évidence l'influence du mode de libration des molécules de N_2 à 32 cm^{-1} sur le déphasage vibrationnel de $W(CO)_6$. De plus, nous avons montré que ce couplage dynamique était différent selon la famille de sites : les molécules de symétrie O_h sont beaucoup plus sensibles à la libration de l'azote que les molécules de symétrie D_{2h} . En matrice de méthane, c'est le mode de rotation des molécules de CH_4 qui est la cause du déphasage vibrationnel. La réponse infrarouge (linéaire et non-linéaire) de $W(CO)_6$ en matrice de CH_4 s'est également révélée être une bonne sonde de la transition de phase structurale du méthane solide à 20,4 K. C'est à notre connaissance la première fois que cette transition de phase a été observée par la réponse infrarouge d'une impureté piégée en matrice de méthane. La dynamique vibrationnelle de $W(CO)_6$ dans les deux phases du CH_4 solide est différente. En phase II ($T < 20,4\text{ K}$), les interactions statiques sont dominantes. En phase I, à cause de la rotation des CH_4 , ce sont les interactions dynamiques qui gouvernent la dynamique. La transition de phase se manifeste également par la présence en phase I d'une composante courte dans les signaux $S(T)$. Son origine n'est pas encore certaine. Quelques expériences complémentaires viendront compléter la compréhension de cette composante courte. Nous supposons qu'elle est liée à des effets de diffusion d'orientation, phénomène qui n'a jamais été observé en matrice cryogénique. En faisant varier la polarisation relative entre les différents faisceaux, elle devrait être modifiée. En matrice de CD_4 , nous avons montré que la relaxation s'effectuait par transferts intermoléculaires résonnants avec un mode du réseau. Les résultats que nous avons obtenus en matrice de CF_4 ne sont pas probants mais nous avons tout de même pu caractériser les effets de sites et la nature de l'élargissement spectral. La caractérisation des effets d'environnement sur la dynamique vibrationnelle de $W(CO)_6$ pourra être étendue vers d'autres types d'environnements solides.

Le deuxième volet de mon travail sur la dynamique vibrationnelle a concerné l'étude de la molécule de fer-pentacarbonyl $Fe(CO)_5$ en matrice d'argon et d'azote. La spectroscopie infrarouge révèle un spectre extrêmement complexe. Nous avons mis en évidence plusieurs familles de sites de symétrie différentes que nous avons précisément attribuées dans l'azote par l'analyse des signaux d'écho de photons. Selon la symétrie du site, la molécule admet 2 (E' et A_2'' en symétrie D_{3h}) ou 3 (par levée de dégénérescence du mode E' ; symétrie C_{2v}) modes de vibration actifs en infrarouge. Les expériences d'écho de photons nous ont également permis d'examiner la dynamique du système à l'état vibrationnel-

CONCLUSION

lement excité. Par une analyse des battements quantiques dans la réponse non-linéaire, nous avons pu mettre en évidence la participation de deux phénomènes. D'une part, la molécule subit une relaxation rapide de l'état excité suivie d'une repopulation lente de l'état fondamental. Ce phénomène est commun avec $W(CO)_6$ mais, grâce à la présence de plusieurs modes de vibration actifs en infrarouge, il se manifeste par l'évolution des battements quantiques. D'autre part, lorsque la concentration en molécules piégées est élevée, les transferts vibrationnels par interactions dipôle-dipôle entraînent une diffusion spectrale observable sur les signaux d'écho de photons. Une étude détaillée en température viendra compléter nos observations, en particulier pour comprendre le rôle de la libration des molécules d'azote sur la dynamique vibrationnelle de $Fe(CO)_5$. Il sera d'autre part très intéressant d'examiner l'influence de la transition de phase du méthane (CH_4 et CD_4) sur la dynamique vibrationnelle de $Fe(CO)_5$.

Ces expériences ouvrent un champ d'investigation peu exploré : l'étude de la réponse non-linéaire infrarouge large bande de molécules piégées en matrice cryogénique. Pour résumer nos travaux, les échos de photons infrarouges sont un outil d'investigation privilégié pour la compréhension des mécanismes de déphasage, de relaxation et de transferts intermoléculaires. De plus, par la distinction des interférences de polarisations et des battements quantiques, ils apportent des informations sur la structure des spectres d'absorption. Il existe cependant des grandeurs physiques et des phénomènes difficiles à caractériser par nos expériences. Notre équipe a ainsi pour objectif de développer un dispositif de spectroscopie bi-dimensionnelle infrarouge. Cette technique est très adaptée pour l'étude de systèmes présentant plusieurs modes de vibration proches en énergie. Ainsi, elle pourra conduire à une meilleure caractérisation des couplages vibrationnels, des changements de géométrie, des transferts d'énergie, de la diffusion spectrale, etc. Dans ce cadre là, la molécule de $Rh(CO)_2acac$ ((acétylacétonato)dicarbonylrhodium) piégée en matrice pourrait être un bon système test pour la mise en place et le développement de cette méthode, cette molécule présentant deux modes d'élongation CO actifs en infrarouge (symétrique et antisymétrique) fortement couplés.

J'ai également participé à des expériences de photochimie par irradiation UV du glycolaldéhyde piégé en matrice d'azote et d'argon. Ce "système modèle" présente plusieurs conformères dont le plus stable, la forme *Cis-Cis* possède une liaison hydrogène intramoléculaire. Par une excitation électronique résonnante, nous avons mis en évidence deux

CONCLUSION

phénomènes. Nous avons d'une part observé l'isomérisation de la forme *Cis-Cis* vers une forme ouverte, *Trans-Trans* ou *Trans-Gauche* (seulement en matrice de N_2) ne possédant pas de liaison H intramoléculaire. D'autre part, tous les conformères fragmentent pour donner lieu à des fragments moléculaires CO, CH_3OH et des complexes mixtes $CO(CH_3OH)$. Des études théoriques sont en cours afin de mieux comprendre ces phénomènes et de déterminer les chemins réactionnels menant à l'isomérisation. Notre groupe est très intéressé par l'étude de l'influence de la liaison H intramoléculaire sur la dynamique vibrationnelle. Il est donc envisagé d'examiner la réponse non-linéaire infrarouge du glycolaldéhyde piégé en matrice cryogénique en comparant la dynamique des modes impliqués ou non dans la liaison H. Durant ma thèse, nous avons essayé en vain d'obtenir des signaux d'écho de photons sur le glycolaldéhyde en matrice de N_2 . Une des solutions pour améliorer la sensibilité serait de réaliser une détection hétérodyne, principe qui est à la base de la spectroscopie bi-dimensionnelle. L'étude des formes ouvertes et fermées du glycolaldéhyde, de dimères non-covalents et de complexes hydratés permettra de mieux comprendre l'influence de la liaison hydrogène.

Bibliographie

- [1] R. Hoffmann, M. Chen, and D. Thorn, “Qualitative discussion of alternative coordination modes of diatomic ligands in transition-metal complexes,” *Inorg. Chem.*, vol. 16, no. 3, pp. 503–511, 1977. 23, 97
- [2] F. Ng and S. Tsakiri, “Homogeneous catalysis of water gas shift reaction in emulsions,” *Fuel*, vol. 72, no. 2, pp. 211–216, FEB 1993. 23
- [3] A. King, R. King, and D. Yang, “Homogeneous catalysis of the water gas shift reaction with the use of group-6 transition-metal carbonyls - $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, and $\text{W}(\text{CO})_6$,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 103, no. 10, pp. 2699–2704, 1981. 23
- [4] I. Abella, N. Kurnit, and S. Hartmann, “Photon echoes,” *Phys. Rev.*, vol. 141, no. 1, pp. 391–&, 1966. 27
- [5] D. Zimdars, A. Tokmakoff, S. Chen, S. Greenfield, M. Fayer, T. Smith, and H. Schwettman, “Picosecond infrared vibrational photon-echoes in a liquid and glass using a free-electron laser,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, no. 18, pp. 2718–2721, MAY 3 1993. 27
- [6] A. Forrester, R. Gudmundsen, and P. Johnson, “Photoelectric mixing of incoherent light,” *Phys. Rev.*, vol. 99, no. 6, pp. 1691–1700, 1955. 28
- [7] M. Mitsunaga, R. Yano, and N. Uesugi, “Stimulated-photon-echo spectroscopy. ii. echo modulation in $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 12 760–12 768, Jun 1992. 28
- [8] M. Asplund, M. Zanni, and R. Hochstrasser, “Two-dimensional infrared spectroscopy of peptides by phase-controlled femtosecond vibrational photon echoes,”

- Proc. Nat. Acad. Sciences USA*, vol. 97, no. 15, pp. 8219–8224, JUL 18 2000. 28
- [9] R. M. Hochstrasser, “Two-dimensional spectroscopy at infrared and optical frequencies,” *PNAS*, vol. 104, no. 36, pp. 14 190–14 196, SEP 4 2007. 28, 70, 71
- [10] W. Zhuang, T. Hayashi, and S. Mukamel, “Coherent Multidimensional Vibrational Spectroscopy of Biomolecules : Concepts, Simulations, and Challenges,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, no. 21, pp. 3750–3781, 2009. 28
- [11] P. Hamm and M. Zanni, *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy*. Cambridge University Press, 2011. [Online]. Available : <http://books.google.fr/books?id=hRbJ5n9bPGAC> 28, 39, 70, 128, 173, 192, 207
- [12] C. R. Baiz, P. L. Mcrobbie, J. M. Anna, E. Geva, and K. J. Kubarych, “Two-Dimensional Infrared Spectroscopy of Metal Carbonyls,” *ACC. CHEM. RES*, vol. 42, no. 9, pp. 1395–1404, SEP 2009. 28
- [13] J.-P. Galaup, “Aspects of hole burning and spectro-temporal holography in molecular doped solids (Review),” *Journal of low temp. phys.*, vol. 32, no. 11, pp. 1008–1019, NOV 2006. 29
- [14] J. Hill, A. Tokmakoff, K. Peterson, B. Sauter, D. Zimdars, D. Dlott, and M. Fayer, “Vibrational dynamics of carbon-monoxide at the active-site of myoglobin - picosecond infrared free-electron laser pump-probe experiments,” *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 43, pp. 11 213–11 219, OCT 27 1994. 29
- [15] T. Polack, J. Ogilvie, S. Franzen, M. Vos, M. Joffre, J. Martin, and A. Alexandrou, “CO vibration as a probe of ligand dissociation and transfer in myoglobin,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 1, JUL 2 2004. 29
- [16] E. Heilweil, R. Cavanagh, and J. Stephenson, “Picosecond study of the population lifetime of CO($v=1$) chemisorbed on SiO₂-supported rhodium particles,” *J. Chem. Phys.*, vol. 89, no. 8, pp. 5342–5343, OCT 15 1988. 29
- [17] S. Yan, M. T. Seidel, and H.-S. Tan, “Perturbed free induction decay in ultrafast mid-IR pump-probe spectroscopy,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 517, no. 1-3, pp. 36–40, NOV 28 2011. 30

- [18] D. B. Strasfeld, S.-H. Shim, and M. T. Zanni, "Controlling vibrational excitation with shaped mid-IR pulses," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 3, p. 038102, JUL 20 2007. 30
- [19] E. Heilweil, R. Cavanagh, and J. Stephenson, "Population relaxation of CO($v=1$) vibrations in solution phase metal-carbonyl-complexes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 134, no. 2, pp. 181–188, FEB 20 1987. 30, 98, 151, 152
- [20] S. Arrivo, T. Dougherty, W. Grubbs, and E. Heilweil, "Ultrafast infrared-spectroscopy of vibrational CO-stretch up-pumping and relaxation dynamics of W(CO)(6)," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 235, no. 3-4, pp. 247–254, MAR 24 1995. 30, 57, 110
- [21] A. Tokmakoff, B. Sauter, and M. Fayer, "Temperature-dependent vibrational-relaxation in polyatomic liquids - picosecond infrared pump-probe experiments," *J. Chem. Phys.*, vol. 100, no. 12, pp. 9035–9043, JUN 15 1994. 30, 86, 98, 152
- [22] P. Moore, A. Tokmakoff, T. Keyes, and M. Fayer, "The low-frequency density-of-states and vibrational population-dynamics of polyatomic-molecules in liquids," *J. Chem. Phys.*, vol. 103, no. 9, pp. 3325–3334, SEP 1 1995. 30, 100, 151, 152
- [23] D. Myers, M. Shigeiwa, M. Fayer, and B. Cherayil, "Density dependent vibrational relaxation in supercritical fluids," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 313, no. 3-4, pp. 592–599, NOV 12 1999. 30
- [24] C. Stromberg, D. Myers, and M. Fayer, "Vibrational dynamics of large hot molecules in the collisionless gas phase," *J. Chem. Phys.*, vol. 116, no. 9, pp. 3540–3553, MAR 1 2002. 30, 152
- [25] D. Myers, M. Shigeiwa, M. Fayer, and R. Silbey, "Non-exponential relaxation of a single quantum vibrational excitation of a large molecule in collision free gas phase at elevated temperature," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 312, no. 5-6, pp. 399–406, OCT 29 1999. 30, 152
- [26] K. Onda, M. Yaginuma, T. Yokota, A. Wada, K. Domen, C. Hirose, and S. Kano, "Relaxation process of CO stretching mode of metal carbonyls adsorbed on Y zeo-

- lites studied by pump-probe experiment,” *J. Chem. Phys.*, vol. 108, no. 14, pp. 5935–5941, APR 8 1998. 30
- [27] M. Banno, S. Sato, K. Iwata, and H. Hamaguchi, “Solvent-dependent intra- and intermolecular vibrational energy transfer of $\text{W}(\text{CO})_6$ probed with sub-picosecond time-resolved infrared spectroscopy,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 412, no. 4-6, pp. 464–469, SEP 5 2005. 30
- [28] M. Banno, K. Iwata, and H.-o. Hamaguchi, “Intra- and intermolecular vibrational energy transfer in tungsten carbonyl complexes $\text{W}(\text{CO})_5(\text{X})$ ($\text{X} = \text{CO}, \text{CS}, \text{CH}_3\text{CN}$, and CD_3CN),” *J. Chem. Phys.*, vol. 126, no. 20, MAY 28 2007. 30, 96, 97
- [29] K. Rector and M. Fayer, “Vibrational echoes : a new approach to condensed-matter vibrational spectroscopy,” *Int. Rev. Phys. Chem.*, vol. 17, no. 3, pp. 261–306, JUL-SEP 1998. 30, 100
- [30] J.-P. Galaup, M. Broquier, C. Crépin, H. Dubost, J.-M. Ortega, F. Chaput, and J.-P. Boilot, “Vibrational dynamics of CO stretching in $\text{W}(\text{CO})_6$ doped hybrid xerogels from 5 K to room temperature with the CLIO-FEL,” *J. Lumin.*, vol. 86, no. 3-4, pp. 363–370, APR 2000. 30, 56, 93, 111
- [31] M. Broquier, C. Crépin, H. Dubost, and J.-P. Galaup, “IR spectra and vibrational dephasing of the CO stretching mode in $\text{W}(\text{CO})_6$ doped cryogenic matrices,” *Chem. Phys.*, vol. 341, no. 1-3, pp. 207–217, NOV 15 2007. 30, 34, 95, 100, 101, 139, 142, 143
- [32] J. F. Cahoon, K. R. Sawyer, J. P. Schlegel, and C. B. Harris, “Determining transition-state geometries in liquids using 2D-IR,” *Science*, vol. 319, no. 5871, pp. 1820–1823, MAR 28 2008. 31, 161, 165, 173, 188, 189
- [33] R. Berry, “Correlation of rates of intramolecular tunneling processes, with application to some group-V compounds,” *J. Chem. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 933–938, 1960. 31
- [34] E. Whittle, D. Dows, and G. Pimentel, “Matrix isolation method for the experimental study of unstable species,” *J. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 11, p. 1943, 1954. 32

- [35] Y. Haas and U. Samuni, "Reactions in rare gas matrices - Matrix and site effects," *Progress In Reaction Kinetics AND Mechanism*, vol. 23, no. 4, pp. 211–280, 1998. 32
- [36] V. Apkarian and N. Schwentner, "Molecular photodynamics in rare gas solids," *Chem. Rev.*, vol. 99, no. 6, pp. 1481–1514, JUN 1999. 32
- [37] W. Flygare, "Molecular rotation in solid state - theory of rotation of trapped molecules in rare-gas lattices," *J. Chem. Phys.*, vol. 39, no. 9, pp. 2263–&, 1963. 32
- [38] M. E. Fajardo, C. M. Lindsay, and T. Momose, "Crystal field theory analysis of ro-vibrational spectra of carbon monoxide monomers isolated in solid parahydrogen," *J. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 24, JUN 28 2009. 32
- [39] D. Losee and R. Simmons, "Thermal-expansion measurements and thermodynamics of solid krypton," *Phys. Rev.*, vol. 172, no. 3, pp. 944–&, 1968. 32, 140
- [40] H. Dubost, R. Charneau, and M. Harig, "High-resolution diode-laser spectroscopy of CO in solid N₂ - effect of dipolar broadening on vibrational transitions," *Chem. Phys.*, vol. 69, no. 3, pp. 389–405, 1982. 33, 118, 151, 165, 202
- [41] N. Jacobi and O. Schnepp, "Quantum mechanical treatment of librations (and librations) in molecular solids," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 13, no. 4, pp. 344–348, 1972. 33
- [42] M. Graham, M. Poliakoff, and J. Turner, "Photochemistry of group-VI hexacarbonyls in low temperature matrices .1. pentacarbonyls of chromium, molybdenum, and tungsten," *J. Chem Soc. A Inorg. Phys. Theor.*, no. 18, pp. 2939–2948, 1971. 34, 104
- [43] R. Perutz and J. Turner, "Photochemistry of group VI hexacarbonyls in low-temperature matrices .2. infrared-spectra and structures of ¹³CO enriched hexacarbonyls and pentacarbonyls of chromium, molybdenum, and tungsten," *Inorganic Chemistry*, vol. 14, no. 2, pp. 262–270, 1975. 34
- [44] —, "Photochemistry of group-6 hexacarbonyls in low-temperature matrices .3. interaction of pentacarbonyls with noble-gases and other matrices," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 97, no. 17, pp. 4791–4800, 1975. 34

- [45] H. Dubost, "Picosecond to minute molecular vibrational dynamics in cryosolids," *Journal of low temp. phys.*, vol. 111, no. 3-4, pp. 615–628, MAY 1998. 34, 151
- [46] M. Poliakoff and J. J. Turner, "Infrared spectra and photochemistry of the complex pentacarbonyliron in solid matrices at 4 and 20 K : evidence for formation of the complex tetracarbonyliron," *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pp. 1351–1357, 1973. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1039/DT9730001351> 34, 163, 184, 185
- [47] B. Swanson, L. Jones, and R. Ryan, "Infrared-spectrum of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in rare-gas matrices," *J. Mol. Spec.*, vol. 45, no. 2, pp. 324–325, 1973. 34, 163, 184
- [48] J. Brown, D. Tevault, A. Cormier, and K. Nakamoto, "Infrared-spectrum of matrix-isolated $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Fe-C stretching region," *Spectrochim. Acta*, vol. 31, no. 11, pp. 1773–1774, 1975. 34, 184, 186
- [49] C. Crépin, M. Broquier, H. Dubost, J.-P. Galaup, J.-L. Le Gouët, and J.-M. Ortega, "Time domain investigation on vibrational dephasing and spectral diffusion in CO-doped solid N_2 ," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 5, pp. 964–967, JUL 31 2000. 35, 73, 86, 118, 156
- [50] M. Broquier, A. Cuisset, C. Crépin, H. Dubost, and J.-P. Galaup, "Infrared photon echo experiments on small molecules isolated in condensed phase," *J. Lumin.*, vol. 94, pp. 575–578, DEC 2001. 35, 36, 156
- [51] C. Crépin, "Quantum beats induced by spectral diffusion between independent two-level systems," *Phys. Rev. A*, vol. 67, p. 013401, Jan 2003. 35, 36, 61
- [52] M. Broquier, C. Crépin, A. Cuisset, H. Dubost, and J.-P. Galaup, "Influence of a weak hydrogen bond on vibrational coherence probed by photon echoes in DCI dimer trapped in solid nitrogen," *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, no. 22, pp. 4873–4880, JUN 9 2005. 35, 36, 158, 196
- [53] M. Broquier, B. Lebech, and C. Crépin, "Environment effect on the vibrational dephasing of HCl, and HCl containing complexes, probed in van der Waals solids," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 416, no. 1-3, pp. 121–127, NOV 29 2005. 35, 86, 196

- [54] M. Guehr, M. Bargheer, M. Fushitani, T. Kiljunen, and N. Schwentner, "Ultrafast dynamics of halogens in rare gas solids," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 7, pp. 779–801, 2007. 35
- [55] D. Segale, M. Karavitis, E. Fredj, and V. Apkarian, "Quantum coherent dissipation : A glimpse of the "cat"," *J. Chem. Phys.*, vol. 122, no. 11, p. 111104, MAR 15 2005. 35
- [56] D. Segale and V. A. Apkarian, "Dissipative quantum coherent dynamics probed in phase-space : Electronically resonant 5-color 4-wave mixing on I-2(B) in solid Kr," *J. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 2, p. 024203, JUL 14 2011. 35
- [57] T. Kiviniemi, J. Aumanen, P. Myllyperkio, V. Apkarian, and M. Pettersson, "Time-resolved coherent anti-Stokes Raman-scattering measurements of I-2 in solid Kr : Vibrational dephasing on the ground electronic state at 2.6-32 K," *J. Chem. Phys.*, vol. 123, no. 6, p. 064509, AUG 8 2005. 35
- [58] T. Kiviniemi, E. Hulkko, and M. Pettersson, "Impulsive excitation of high vibrational states in I-2-Xe complex on the electronic ground state," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 491, no. 1-3, pp. 44–48, MAY 7 2010. 35
- [59] W. Tolles, J. Nibler, J. McDonald, and A. Harvey, "Review of theory and application of coherent anti-stokes raman-spectroscopy (CARS)," *Applied Spectroscopy*, vol. 31, no. 4, pp. 253–271, 1977. 35
- [60] R. Schanz, V. Bolan, and P. Hamm, "A femtosecond study of the infrared-driven cis-trans isomerization of nitrous acid (HONO)," *J. Chem. Phys.*, vol. 122, no. 4, JAN 22 2005. 35
- [61] V. Botan, R. Schanz, and P. Hamm, "The infrared-driven cis-trans isomerization of HONO. II : Vibrational relaxation and slow isomerization channel," *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 23, p. 234511, JUN 21 2006. 35
- [62] E. M. S. Maçôas, P. Myllyperkio, H. Kunttu, and M. Pettersson, "Vibrational Relaxation of Matrix-Isolated Carboxylic Acid Dimers and Monomers," *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, no. 26, pp. 7227–7234, JUL 2 2009. 35

- [63] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, ser. Oxford series on optical sciences. Oxford University Press, USA, 1999. [Online]. Available : <http://books.google.fr/books?id=KfKBccmwqJ4C> 39, 54
- [64] Y. Shen, *The principles of nonlinear optics*, ser. Wiley classics library. Wiley-Interscience, 2003. [Online]. Available : <http://books.google.fr/books?id=xeg9AQAAIAAJ> 47
- [65] D. Wiersma and K. Duppen, “Picosecond holographic-grating spectroscopy,” *Science*, vol. 237, no. 4819, pp. 1147–1154, SEP 4 1987. 49
- [66] A. Cuisset, *Dynamique vibrationnelle sondée par échos de photons de DCl et des complexes (DCl)_x(N₂)_n piégés en matrice cryogénique*, 2003. [Online]. Available : <http://books.google.fr/books?id=cK1GXwAACAAJ> 49
- [67] A. M. Weiner, S. D. Silvestri, and E. P. Ippen, “Three-pulse scattering for femtosecond dephasing studies : theory and experiment,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 2, no. 4, pp. 654–662, Apr 1985. [Online]. Available : <http://josab.osa.org/abstract.cfm?URI=josab-2-4-654> 49, 73
- [68] A. Tokmakoff, A. Kwok, R. Urdahl, R. Francis, and M. Fayer, “Multilevel vibrational dephasing and vibrational anharmonicity from infrared photon-echo beats,” *Chem. Phys. Lett*, vol. 234, no. 4-6, pp. 289–295, MAR 10 1995. 56, 57, 111
- [69] N. Ge, M. Zanni, and R. Hochstrasser, “Effects of vibrational frequency correlations on two-dimensional infrared spectra,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, no. 6, pp. 962–972, FEB 14 2002. 58, 59, 64, 65, 68, 98, 111
- [70] J. Wells, C. Rella, I. Bradley, I. Galbraith, and C. Pidgeon, “Coherent dynamics of the localized vibrational modes of hydrogen in CaF₂,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 21, pp. 4998–5001, MAY 22 2000. 60
- [71] J. Olivero and R. Longbothum, “Empirical fits to voigt line-width - brief review,” *Journal Of Quantitative Spectroscopy & Radiative transfer*, vol. 17, no. 2, pp. 233–236, 1977. 60

- [72] K. Merchant, D. Thompson, and M. Fayer, "Two-dimensional time-frequency ultrafast infrared vibrational echo spectroscopy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 17, pp. 3899–3902, APR 23 2001. 61
- [73] R. Hochstrasser, "Two-dimensional IR-spectroscopy : polarization anisotropy effects," *Chem. Phys.*, vol. 266, no. 2-3, pp. 273–284, MAY 15 2001. 68
- [74] M. Garner, D. Chandra, and K. Lau, "Low-temperature vapor pressures of W-, Cr-, and Co-carbonyls," *J. Phase Equil.*, vol. 16, no. 1, pp. 24–29, FEB 1995. 80
- [75] G. Cerullo and S. De Silvestri, "Ultrafast optical parametric amplifiers," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 74, no. 1, Part 1, pp. 1–18, JAN 2003. 82
- [76] A. Ghalgaoui, *Adsorption et dynamique femtoseconde de molécules de CO adsorbées sur des nanoparticules épitaxiées : sonde optique non linéaire, effet de taille et de support*, 2011. [Online]. Available : <http://books.google.fr/books?id=cK1GXwAACAAJ> 82, 84
- [77] Y. Shen, "Surface-properties probed by 2nd-harmonic and sum-frequency generation," *Nature*, vol. 337, no. 6207, pp. 519–525, FEB 9 1989. 84
- [78] F. Fournier, W. Zheng, S. Carrez, H. Dubost, and B. Bourguignon, "Vibrational dynamics of adsorbed molecules under conditions of photodesorption : Pump-probe SFG spectra of CO/Pt(111)," *J. Chem. Phys.*, vol. 121, no. 10, pp. 4839–4847, SEP 8 2004. 84
- [79] E. Bulard, "L'adhésion bactérienne sondée à l'échelle moléculaire," THESE, Université Paris Sud - Paris XI, Oct. 2012. [Online]. Available : <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00752485> 84
- [80] L. Jones, "Vibrational spectra and force constants of the hexacarbonyls of chromium, molybdenum and tungsten," *Spectrochim. Acta*, vol. 19, no. 1, pp. 329–338, 1963. 96, 151
- [81] J. Smith and L. Jones, "Anharmonic corrections for fundamental vibrations of metal hexacarbonyls," *J. Mol. Spec.*, vol. 20, no. 3, pp. 248–&, 1966. 96, 151

- [82] Z. Vardeny and J. Tauc, "Picosecond coherence coupling in the pump and probe technique," *Opt. Comm.*, vol. 39, no. 6, pp. 396–400, 1981. 98
- [83] P. Hamm, "Coherent effects in femtosecond infrared-spectroscopy," *Chem. Phys.*, vol. 200, no. 3, pp. 415–429, NOV 15 1995. 98
- [84] A. Tokmakoff and M. Fayer, "Infrared photon-echo experiments - exploring vibrational dynamics in liquids and glasses," *Acc. Chem. Res.*, vol. 28, no. 11, pp. 437–445, NOV 1995. 100
- [85] —, "Homogeneous vibrational dynamics and inhomogeneous broadening in glass-forming liquids - infrared photon-echo experiments from room-temperature to 10 K," *J. Chem. Phys.*, vol. 103, no. 8, pp. 2810–2826, AUG 22 1995. 100
- [86] A. Tokmakoff, A. Kowk, R. Urdahl, D. Zimdars, R. Francis, and M. Fayer, "Vibrational dynamics of liquids and glasses probed with IR photon-echoes," *Laser Physics*, vol. 5, no. 3, pp. 652–655, MAY-JUN 1995. 100
- [87] C. Yang, R. Arratia-Perez, and J. Lopez, "Electronic-structure of tungsten hexacarbonyl," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 2, pp. 112–116, 1984. 101, 105
- [88] D. Diestler and A. Zewail, "Vibronic dephasing of anharmonic molecules .1. theory and its application to the separability of intra-molecular and inter-molecular processes," *J. Chem. Phys.*, vol. 71, no. 7, pp. 3103–3112, 1979. 106, 118
- [89] M. Vetter, M. Jordan, A. Brodyanski, and H. Jodl, "IR-active matrix-isolated molecules (CO and CO₂) to probe host crystal N₂ quality," *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, no. 16, pp. 3698–3711, APR 27 2000. 118, 146, 157
- [90] T. Forster, "Experimentelle und theoretische untersuchung des zwischenmolekularen ubergangs von elektronenanregungsenergie," *Zeitschrift fur naturforschung section a-a journal of physical sciences*, vol. 4, no. 5, pp. 321–327, 1949. 122
- [91] A. Blumen, S. Lin, and J. Manz, "Theory of vibrational energy-transfer among diatomic-molecules in inert matrices," *J. Chem. Phys.*, vol. 69, no. 2, pp. 881–896, 1978. 122

- [92] M. Broquier, C. Crépin, A. Cuisset, H. Dubost, J.-P. Galaup, and P. Roubin, “Vibrational dynamics of deuterium chloride in solid nitrogen probed by linear and nonlinear spectroscopy,” *J. Chem. Phys.*, vol. 118, no. 21, pp. 9582–9588, JUN 1 2003. 122, 123, 157, 158, 190
- [93] W. Press, “Structure and phase-transitions of solid heavy methane (CD_4),” *J. Chem. Phys.*, vol. 56, no. 6, pp. 2597–&, 1972. 124, 144
- [94] D. Bounds, M. Klein, and G. Patey, “Molecular-dynamics simulation of the plastic phase of solid methane,” *J. Chem. Phys.*, vol. 72, no. 10, pp. 5348–5356, 1980. 124
- [95] S. Grieger, H. Friedrich, K. Guckelsberger, R. Scherm, and W. Press, “The total neutron scattering cross section of solid methane in phase II,” *J. Chem. Phys.*, vol. 109, no. 8, pp. 3161–3175, AUG 22 1998. 124, 125
- [96] K. Clusius, “On the specific heat of some condensed gases between 10 degrees and their triple point,” *Zeitschrift fur physikalische chemie-abteilung b-chemie der elementarprozesse aufbau der materie*, vol. 3, no. 1, pp. 41–79, APR 1929. 124
- [97] H. James and T. Keenan, “Theory of phase transitions in solid heavy methane,” *J. Chem. Phys.*, vol. 31, no. 1, pp. 12–41, 1959. 124
- [98] T. Yamamoto, Y. Kataoka, and K. Okada, “Theory of phase-transitions in solid methane .10. centering around phase-II in solid CH_4 ,” *J. Chem. Phys.*, vol. 66, no. 6, pp. 2701–2730, 1977. 124, 125
- [99] Y. Shin, W. M. Snow, C. Y. Liu, C. M. Lavelle, and D. V. Baxter, “Microscopic model for the neutron dynamic structure factor of solid methane in phase II,” *Nuclear instruments & methods in physics research section a-accelerators spectrometers detectors and associated equipment*, vol. 620, no. 2-3, pp. 382–390, AUG 11 2010. 124
- [100] G. Baciocco, P. Calvani, and S. Cunsolo, “Weak infrared bands in solid CH_4 -II,” *J. Chem. Phys.*, vol. 87, no. 4, pp. 1913–1916, AUG 15 1987. 125
- [101] R. Khanna and M. Ngoh, “Crystal-field effects on the infrared-spectra of phase-I and phase-II of crystalline CH_4 ,” *Spectrochim. Acta*, vol. 46, no. 7, pp. 1057–1063, 1990. 125

- [102] Y. Ozaki, Y. Kataoka, and T. Yamamoto, "Theory of phase-transitions in solid methanes .13. the differential neutron-scattering cross-section in phase-II of solid CH₄," *J. Chem. Phys.*, vol. 73, no. 7, pp. 3442–3451, 1980. 128, 137
- [103] M. Pasternak and P. Barrett, "Probing phase-transition of methane with mossbauer-effect in Fe⁵⁷ impurities," *Solid State Communications*, vol. 27, no. 8, pp. 771–774, 1978. 128
- [104] A. Maki, "Infrared spectra of carbon monoxide as a solid and in solid matrices," *J. Chem. Phys.*, vol. 35, no. 3, pp. 931–&, 1961. 128
- [105] A. Tokmakoff, R. UrdahL, D. Zimdars, R. Francis, A. Kwok, and M. Fayer, "Vibrational spectral diffusion and population-dynamics in a glass-forming liquid - variable bandwidth picosecond infrared-spectroscopy," *J. Chem. Phys.*, vol. 102, no. 10, pp. 3919–3931, MAR 8 1995. 138
- [106] C. Chapados and A. Cabana, "Infrared-spectra and structures of solid CH₄ and CD₄ in phases I and II," *Can. J. Chem.*, vol. 50, no. 21, pp. 3521–&, 1972. 144
- [107] P. Calvani, S. Lupi, and P. Maselli, "The infrared-spectrum of solid CD₄," *J. Chem. Phys.*, vol. 91, no. 11, pp. 6737–6742, DEC 1 1989. 144, 145
- [108] P. Calvani and S. Lupi, "Weak infrared bands in solid CD₄," *J. Chem. Phys.*, vol. 90, no. 11, pp. 5924–5929, JUN 1 1989. 144, 145
- [109] Y. Sataty, A. Ron, and F. Herbstein, "Carbon tetrafluoride-phase-II - far-infrared spectrum and crystal-structure," *J. Chem. Phys.*, vol. 62, no. 3, pp. 1094–1097, 1975. 147
- [110] A. Fitch and J. Cockcroft, "The structure of solid carbon tetrafluoride," *Zeitschrift fur kristallographie*, vol. 203, no. Part 1, pp. 29–39, 1993. 147
- [111] J. Galaup, J. Harbec, J. Zondy, R. Charneau, and H. Dubost, "IR stimulated-emission on the 2-1 vibrational transition of CO and NO in solid N₂," *Journal de physique*, vol. 46, no. C-7, pp. 299–304, OCT 1985. 151
- [112] H. Dubost, *Étude des mouvements moléculaires, de la relaxation et des transferts d'énergie vibrationnelle de l'oxyde de carbone isolé en matrice*

- de gaz rare à basse température.* C.N.R.S., 1975. [Online]. Available : <http://books.google.fr/books?id=isHUPgAACAAJ> 151
- [113] R. Amster, R. Hannan, and M. Tobin, "Vibrational spectra of some group-VI hexa-carbonyls," *Spectrochim. Acta*, vol. 19, no. 9, pp. 1489–1494, 1963. 151
- [114] J. Beckerle, M. Casassa, R. Cavanagh, E. Heilweil, and J. Stephenson, "Subpicosecond time-resolved ir spectroscopy of the vibrational dynamics of $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$," *Chem. Phys.*, vol. 160, no. 3, pp. 487–497, MAR 15 1992. 153, 190
- [115] M. Khalil, N. Demirdoven, and A. Tokmakoff, "Vibrational coherence transfer characterized with Fourier-transform 2D IR spectroscopy," *J. Chem. Phys.*, vol. 121, no. 1, pp. 362–373, JUL 1 2004. 153, 154, 190
- [116] A. Piryatinski, V. Chernyak, and S. Mukamel, "Two-dimensional correlation spectroscopies of localized vibrations," *Chem. Phys.*, vol. 266, no. 2-3, pp. 311–322, MAY 15 2001. 154
- [117] H. Dubost, A. Lecuyer, and R. Charneau, "Librational relaxation and IR line broadening of matrix-isolated CO," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 66, no. 1, pp. 191–194, 1979. 156
- [118] R. Thon, W. Chin, J. Galaup, A. Ouvrard, B. Bourguignon, and C. Crépin, "Vibrational perturbations of $\text{W}(\text{CO})_6$ trapped in a molecular lattice probed by linear and non linear spectroscopy," *J. Phys. Chem. A*, JUN 9 2013, under press. 159
- [119] L. Jones and R. McDowell, "Assignment of CO stretching frequencies of iron pentacarbonyl," *Spectrochimica. Acta*, vol. 20, no. 2, pp. 248–250, 1964. 161
- [120] W. Edgell, W. Wilson, and R. Summitt, "The infrared spectrum and vibrational assignment for $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bonding considerations," *Spectrochim. Acta*, vol. 19, no. 6, pp. 863–872, 1963. 161, 186
- [121] B. Beagley, Cruicksh.D.W, P. Pinder, A. Robiette, and SHeldric.G.M, "Molecular structure of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in gas phase," *Acta Crystallographica*, vol. B 25, no. Part 4, pp. 737–&, 1969. 161

- [122] Cataliotti.R, A. Foffani, and Marchetti.L, "Infrared spectrum of crystalline iron pentacarbonyl," *Inorg. Chem.*, vol. 10, no. 8, pp. 1594–&, 1971. 161, 162
- [123] Y. Jiang, T. Lee, and C. Rose-Petruck, "Structure of solvated $\text{Fe}(\text{CO})_5$: FTIR measurements and density functional theory calculations," *J. Chem. Phys. A*, vol. 107, no. 38, pp. 7524–7538, SEP 25 2003. 161, 164
- [124] L. Jones, Goldblat.M, B. Swanson, and R. McDowell, "Potential constants of iron pentacarbonyl from vibrational-spectra of isotopic species," *J. Chem. Phys.*, vol. 57, no. 5, pp. 2050–&, 1972. 173
- [125] J. Li, G. Schreckenbach, and T. Ziegler, "First bond-dissociation energy of $\text{M}(\text{CO})_6$ (C=Cr, Mo, W) revisited - the performance of density-functional theory and the influence of relativistic effects," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 18, pp. 4838–4841, MAY 5 1994. 183
- [126] J. Hollis, F. Lovas, and P. Jewell, "Interstellar glycolaldehyde : The first sugar," *Astrophysical Journal*, vol. 540, no. 2, Part 2, pp. L107–L110, SEP 10 2000. 195
- [127] C. Bacher, G. Tyndall, and J. Orlando, "The atmospheric chemistry of glycolaldehyde," *Journal Of Atmospheric Chemistry*, vol. 39, no. 2, pp. 171–189, JUN 2001. 195, 196
- [128] C. Zhu and L. Zhu, "Photolysis of Glycolaldehyde in the 280-340 nm Region," *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, no. 32, pp. 8384–8390, AUG 19 2010. 196, 200, 205
- [129] I. Magneron, A. Mellouki, G. Le Bras, G. Moortgat, A. Horowitz, and K. Wirtz, "Photolysis and OH-Initiated oxidation of glycolaldehyde under atmospheric conditions," *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, no. 20, pp. 4552–4561, MAY 26 2005. 196, 200
- [130] A. Aspiala, J. Murto, and P. Sten, "IR-induced conformer interconversion processes of glycolaldehyde in low-temperature matrices, and abinitio calculations on the energetics and vibrational frequencies of the conformers," *Chem. Phys.*, vol. 106, no. 3, pp. 399–412, AUG 1 1986. 196, 197, 198
- [131] M. Senent, "Ab initio study of the torsional spectrum of glycolaldehyde," *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, no. 30, pp. 6286–6293, JUL 29 2004. 196, 197, 198

- [132] G. Cui and W. Fang, "Mechanistic Photodissociation of Glycolaldehyde : Insights from Ab Initio and RRKM Calculations," *ChemPhysChem*, vol. 12, no. 7, pp. 1351–1357, MAY 2011. 196, 205
- [133] P. Carbonniere and C. Pouchan, "Modelization of vibrational spectra beyond the harmonic approximation from an iterative variation-perturbation scheme : the four conformers of the glycolaldehyde," *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 131, no. 3, MAR 2012. 196, 198, 199, 201, 203
- [134] J. Ceponkus, W. Chin, M. Chevalier, M. Broquier, A. Limongi, and C. Crépin, "Infrared study of glycolaldehyde isolated in parahydrogen matrix," *J. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 9, SEP 7 2010. 198, 199
- [135] J. Lundell, M. Rasanen, and Z. Latajka, "Matrix-isolation ftir and ab-initio study of complexes between formic-acid and nitrogen," *Chem. Phys.*, vol. 189, no. 2, pp. 245–260, DEC 1 1994. 198
- [136] H. Dubost and Abouaf-Marguin.L, "Infrared-spectra of carbon-monoxide trapped in solid argon - double-doping experiments with H₂O, NH₃ and N₂," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 17, no. 2, pp. 269–273, 1972. 202
- [137] A. Barnes and H. Hallam, "Infra-red cryogenic studies .4. isotopically susbtituted methanols in argon matrices," *Transactions oh the Faraday Society*, vol. 66, no. 572, pp. 1920–&, 1970. 202
- [138] M. Diem and E. Lee, "Role of the cage dimer of formaldehyde in the photolysis of formaldehyde - argon matrix at 12-K," *Chem. Phys.*, vol. 41, no. 3, pp. 373–377, 1979. 202
- [139] J. Murto and M. Ovaska, "Matrix infrared study of the specific interactions between methanol and nitrogen, and methanol and carbon-monoxide," *Spectrochim. Acta*, vol. 39, no. 2, pp. 149–152, 1983. 202
- [140] R. Hudson, M. Moore, and A. Cook, "IR characterization and radiation chemistry of glycolaldehyde and ethylene glycol ices," in *Space life sciences : astrobiology :*

steps toward origin of life and titan before Cassini, ser. Advances in Space Research, Bernstein, M and Navarro-Gonzalez, R and Raulin, R, Ed., vol. 36, no. 2, 2005, 2005, pp. 184–189. 202

- [141] J. Wang, “Ab initio-based all-mode two-dimensional infrared spectroscopy of a sugar molecule,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 31, pp. 9193–9196, AUG 9 2007. 206



Raphaël THON
DYNAMIQUE VIBRATIONNELLE DE
METAUX-CARBONYLES PIÉGÉS EN MATRICE
CRYOGENIQUE



Résumé :

Nous avons mis en place un dispositif permettant l'acquisition d'échos de photons stimulés infrarouges à l'échelle femtoseconde. Le but est d'examiner la dynamique vibrationnelle aux temps courts de métaux carbonyles ($\text{W}(\text{CO})_6$ et $\text{Fe}(\text{CO})_5$) piégés en matrice cryogénique (4-50 K). Cet environnement solide, issu de la condensation d'un mélange gazeux contenant une impureté et un gaz inerte (N_2 , CH_4 , Ar, etc.), est propice à l'étude de systèmes dans leur état fondamental. L'excitation d'une vibration moléculaire s'atténue toujours temporellement, ce qui correspond dans le domaine spectral à un élargissement des raies d'absorption. L'étude de la dynamique vibrationnelle vise à examiner les causes physiques à l'origine de cet élargissement spectral. Typiquement, elles sont de trois sortes : phénomènes intramoléculaires, interactions entre molécules piégées et interactions entre la molécule piégée et l'environnement. Les échos de photons permettent de distinguer les contributions homogènes et inhomogènes de l'élargissement spectral, de caractériser les processus de déphasage, de relaxation des populations et de diffusion spectrale. Parmi les résultats obtenus, nous avons mis en évidence l'influence des phonons spécifiques aux matrices moléculaires (ex : libration de N_2 et rotation de CH_4) sur le déphasage vibrationnel ainsi que l'influence de la transition de phase du méthane solide à 20 K sur la dynamique vibrationnelle. Nous avons également montré que la dynamique vibrationnelle était dépendante du site cristallographique dans lequel est piégée la molécule. Enfin, en excitant plusieurs modes de vibration simultanément, nous avons pu examiner les couplages intramoléculaires.

Mots clés :

Matrices cryogéniques, échos de photons, cohérence, spectroscopie infrarouge non-linéaire, laser femtoseconde, déphasage, relaxation vibrationnelle, métaux-carbonyles.

Abstract :

We built an experimental set-up in order to generate infrared stimulated photon echoes at the femtosecond timescale. The purpose is to examine the short time vibrational dynamics of metal carbonyls ($\text{W}(\text{CO})_6$ and $\text{Fe}(\text{CO})_5$) trapped in cryogenic matrices (4-50 K). This environment, resulting from the condensation of a gas mixture containing the impurity and an inert gas (N_2 , CH_4 , Ar, etc.), is well suited to study systems in their ground state. An excited molecular vibration is always damped in the time domain. It corresponds in the frequency domain to a broadening of the absorption line. The study of the vibrational dynamics aims at examining the physical causes of this spectral broadening. Typically, there are three kinds of causes : intramolecular phenomena, interactions between trapped molecules and interactions between the impurity and the environment. Photon echoes allow distinguishing between the homogeneous and the inhomogeneous contributions of the spectral broadening and characterizing dephasing process, population relaxation and spectral diffusion. Among the obtained results, we highlighted the influence of phonons that are specific to molecular matrices (ex : N_2 libration and CH_4 rotation) on the vibrational dephasing. Moreover, we observed the influence of the phase transition of solid methane at 20 K on the vibrational dynamics. We also showed that the vibrational dynamics depends on the site in which the molecule is trapped. Finally, when exciting several vibrational modes, we are also able to study intramolecular couplings.

Keywords :

Cryogenic matrices, infrared photon echoes, coherence, non-linear spectroscopy, femtosecond laser, dephasing, vibrational relaxation, metal-carbonyls.